



Chimie quantique et cosmologie : de la recherche de l'hélium moléculaire à la variation de la constante de structure fine

Eléonore Zicler

► To cite this version:

Eléonore Zicler. Chimie quantique et cosmologie : de la recherche de l'hélium moléculaire à la variation de la constante de structure fine. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066558 . tel-01205819

HAL Id: tel-01205819

<https://theses.hal.science/tel-01205819>

Submitted on 28 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Chimie Théorique

École doctorale
ED 388 : École Doctorale de Chimie Physique et Analytique de Paris Centre

Présentée par
Eléonore ZICLER

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Chimie Quantique et Cosmologie :
De la recherche de l'hélium moléculaire à la variation de la
constante de structure fine

Soutenue le 26 Septembre 2014

Devant le jury composé de :

PARISEL Olivier	Directeur de Recherche	Directeur de Thèse
TALBI Dahbia	Directeur de Recherche	Rapporteur
STOECKLIN Thierry	Directeur de Recherche	Rapporteur
BACCHUS Marie-Christine	Chargée de Recherche	Examineur
REDONDO Pilar	Professeur	Examineur
FILLION Jean-Hugues	Professeur	Examineur
PETY Jérôme	Astronome	Examineur
ELLINGER Yves	Directeur de Recherche Honoraire	Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de cette thèse Monsieur Olivier Parisel, qui se trouve aussi être le directeur du Laboratoire de Chimie Théorique, pour m'avoir accueillie et qui malgré ses fonctions prenantes à toujours réussi à me consacrer du temps.

Mes remerciements vont également à Madame Françoise Pauzat et Monsieur Yves Ellinger qui ont toujours été là pour moi et dont l'enthousiasme scientifique est largement communicatif.

Un très grand merci également à Monsieur Julien Toulouse pour sa collaboration au sein de cette thèse et son écoute.

Je remercie Madame Marie-Christine Bacchus pour sa gentillesse et pour le temps qu'elle aura su m'accorder ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury. Je remercie d'ailleurs tous les autres membres, Mesdames Dahbia Talbi et Redondo Pilar et Messieurs Thierry Stoecklin, Jean-Hugues Fillion, Jérôme Pety et Yves Ellinger.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Pierre Maillard pour avoir permis de rendre un peu plus concret les résultats de ces calculs théoriques.

Je remercie aussi particulièrement Madame Hélène Gérard pour son soutien et ses conseils ainsi que Monsieur Julien Pilmé pour ses explications sur la Fonction de Localisation Electronique. Je remercie aussi tous les autres membres du LCT pour m'avoir tous apporté quelque chose chacun à leur manière.

Je remercie Madame Marie-France Couret pour l'informatique et pas seulement.

Je remercie également les autres doctorants et stagiaires du laboratoire avec qui j'ai passé de très bons moments.

Je tiens enfin à remercier mes parents pour m'avoir toujours soutenue et encouragée que ce soit grâce aux mots, aux bons petits plats ... ou à toutes photos qu'ils trouvaient drôles et qu'ils m'ont envoyé. Un grand merci également à mon frère et à mes sœurs pour m'avoir changé les idées et m'avoir toujours encouragée eux aussi.

Table des matières

Introduction Générale	1
I L’Univers chimique	3
I.1 Le milieu interstellaire	3
I.1.1 Les régions H I ou nuages diffus	4
I.1.2 Les nuages denses ou moléculaires	6
I.1.3 Les régions H II ou nuages ionisés	6
I.1.4 La couronne galactique	7
I.1.5 Le milieu inter-nuages	7
I.1.6 Les régions de photodissociation	8
I.2 Quelques objets interstellaires d’intérêt	8
I.2.1 Les <i>supernovæ</i>	8
I.2.2 Les naines blanches	9
I.2.3 Les nébuleuses planétaires	10
I.3 Les molécules du milieu interstellaire et leur détection	11
I.3.1 Spectres ultraviolet et visible	12
I.3.2 Spectres infrarouges	12
I.3.3 Spectres radio	13
I.4 Des sources de lumière plus lointaines que les étoiles	14
I.5 La détermination des distances dans l’espace : le redshift	17
II Les méthodes de chimie quantique	19
II.1 L’équation de Schrödinger	19
II.1.1 L’équation de Schrödinger moléculaire	20
II.1.2 Approche variationnelle	21
II.1.3 L’approximation de Born-Oppenheimer	21
II.2 La méthode Hartree-Fock	22
II.2.1 L’équation de Hartree-Fock	23
II.2.2 Formalisme RHF pour les systèmes à couches fermées	25

II.2.3	Formalisme UHF pour les systèmes à couches ouvertes	29
II.2.4	La corrélation électronique	30
II.3	Les méthodes post-HF : des méthodes <i>ab initio</i> corrélées	32
II.3.1	Théorie des perturbations : la méthode Rayleigh-Schrödinger . . .	32
II.3.2	La méthode Møller-Plesset	33
II.3.3	La méthode d'interaction de configurations	35
II.3.3.1	Les méthodes MCSCF et CASSCF	37
II.3.3.2	La méthode MRCI	38
II.3.3.3	La méthode CASMP2 ou CASPT2	38
II.3.3.4	La méthode <i>Coupled Cluster</i>	38
II.4	Les bases d'orbitales atomiques	39
II.4.1	Les bases d'orbitales naturelles	43
II.4.2	Les bases <i>even-tempered</i>	43
II.5	Corrections sur l'énergie	43
II.5.1	Erreur de superposition de base	43
II.5.2	L'énergie de point zéro	45
II.6	Analyse topologique de la fonction ELF	46
II.6.1	Présentation de l'analyse topologique	48
II.6.2	Analyse topologique de la fonction ELF	49
II.6.2.1	Exemple : Analyse topologique de la fonction ELF pour la molécule d'eau	50

Première partie : Recherche de l'hélium moléculaire dans le milieu interstellaire 52

Introduction : L'hélium et ses particularités 53

III HeH⁺, un ion discret 55

III.1	La détection d'HeH ⁺ dans la théorie	55
III.2	Dans la pratique observationnelle	56
III.3	Les différents mécanismes de formation et de destruction de l'ion HeH ⁺ .	57
III.3.1	Les mécanismes de formation	57
III.3.2	Les mécanismes de destruction	59
III.4	Les possibles raisons de la non-observation de HeH ⁺	59
III.4.1	Etude préliminaire du complexe [HeH ₃] ⁺	61
III.4.1.1	Etude de la géométrie du complexe [HeH ₃] ⁺	62
III.4.2	Réseau de réactions autour du complexe [HeH ₃] ⁺	64
III.4.3	Etude du profil énergétique de la réaction	66

III.4.4	Détermination des surfaces de potentiel	67
III.4.5	Validation et choix de l'espace actif	70
III.4.6	Une raison possible à l'absence de détection	71
III.5	Calculs d'association radiative	73
III.5.1	Approche semi-classique	74
III.5.2	Approche quantique	75
III.5.3	Calculs d'association radiative selon d_1	76
III.5.3.1	Approche semi-classique	76
III.5.3.2	Calculs quantiques	78
III.5.4	Calculs d'association radiative selon d_2	80
III.6	Détection d' HeH^+ dans une coquille d' H_2	83
IV	Etude du composé CHe^{2+}	87
IV.1	Structure du composé	87
IV.2	Etude de la surface de potentiel	89
IV.3	Calculs d'association radiative	89
	Conclusion	91
	 Deuxième partie : Etude de la possible variation de la constante de structure fine	 94
V	La possible variation de la constante de structure fine	95
V.1	Des constantes variables ?	95
V.1.1	Constantes et lois de la physique	95
V.1.2	Constantes et système d'unités	100
V.1.3	L'idée de constantes variables	101
V.1.4	Le cas particulier de la constante de structure fine	101
V.2	Tester les possibles variations d' α	103
V.2.1	Les horloges atomiques	103
V.2.2	Le phénomène d'Oklo	105
V.2.3	La datation des météorites	107
V.2.3.1	Cas de la désintégration α	107
V.2.3.2	Cas de la désintégration β	108
V.2.4	Les spectres de quasars	109
V.2.4.1	La méthode des doublets (AD) : <i>Alkali Doublet method</i> .	110
V.2.4.2	La méthode des multiplets (MM) : <i>Many Multiplet method</i>	111
V.2.4.3	Autres méthodes	114

V.2.4.4	Résumé des contraintes issues de l'analyse des spectres d'absorption de quasars	116
V.2.5	Constante de structure fine et fond diffus cosmologique	117
V.2.6	Constante de structure fine et nucléosynthèse primordiale	117
V.2.7	Conclusion	118
VI	Etude de l'influence d'α sur le spectre de molécules diatomiques	119
VI.1	Variation d' α dans le cadre du modèle non-relativiste	120
VI.1.1	Cas des hydrogénoïdes	120
VI.1.2	Choix de la base	121
VI.1.3	Cas des systèmes polyélectroniques	124
VI.1.4	Influence de la variation d' α sur la géométrie	124
VI.1.4.1	Test à géométrie optimisée	124
VI.1.4.2	Test à géométrie fixée	125
VI.1.5	Validation du calcul des spectres électroniques	126
VI.1.6	Etude de l'effet de la variation d' α	131
VI.1.7	Facteur d'échelle	137
VI.1.8	Du point de vue observationnel	138
VI.2	Variation d' α dans le cadre du modèle relativiste	138
VI.2.1	Expression de l'énergie relativiste	139
VI.2.2	Equation de Dirac et expression des corrections relativistes	139
VI.2.3	Scaling de la charge élémentaire	145
VI.2.4	Expression de la correction relativiste pour une transition	146
VI.2.5	Détection expérimentale	146
VI.2.6	Shift théorique global et shift observable	147
VI.2.7	Tests de calcul du paramètre q dans le cas des atomes	148
VI.3	Influence de la variation d' α sur les spectres de molécules diatomiques	148
VI.3.1	Calculs préliminaires réalisés pour la molécule CH	150
VI.3.1.1	Du point de vue théorique	151
VI.3.1.2	Du point de vue observationnel	153
VI.3.2	Cas de la molécule CH ⁺	156
VI.3.2.1	Du point de vue théorique	156
VI.3.2.2	Du point de vue observationnel	157
VI.3.3	Cas de la molécule NH	158
VI.3.3.1	Du point de vue théorique	158
VI.3.3.2	Du point de vue observationnel	159
VI.3.4	Cas de la molécule OH	160
VI.3.4.1	Du point de vue théorique	160

VI.3.4.2	Du point de vue observationnel	161
VI.3.5	Cas de la molécule CO	162
VI.3.5.1	Du point de vue théorique	162
VI.3.5.2	Du point de vue observationnel	163
VI.3.6	Cas de la molécule H ₂	164
VI.3.6.1	Du point de vue théorique	164
VI.3.6.2	Du point de vue observationnel	164
VI.3.7	Cas de la molécule BeH	166
VI.3.7.1	Du point de vue théorique	166
VI.3.7.2	Du point de vue observationnel	166
VI.3.8	Cas de la molécule LiH	168
VI.3.8.1	Du point de vue théorique	168
VI.3.8.2	Du point de vue observationnel	168
VI.3.8.3	Cas de la molécule LiH ⁺	170
VI.3.8.4	Du point de vue théorique	170
VI.3.8.5	Du point de vue observationnel	171
VI.4	Conclusion	172
Conclusions générales et Perspectives		175
A Tableau de correspondance Redshift-Distance		177

Introduction Générale

A première vue la recherche de composés d'hélium moléculaire au sein du milieu interstellaire et l'étude de la détectabilité de variations de la constante de structure fine au cours du temps semblent être deux sujets que rien ne relie.

Pourtant, les deux relèvent de la cosmologie qui est à strictement parler l'étude de l'Univers et de sa formation. Cette discipline en pleine expansion, grâce au développement toujours croissant des instruments d'observation, donne accès à des régions de l'Univers de plus en plus éloignées spatialement et à des événements de son histoire de plus en plus éloignés temporellement. Malgré ces avancées techniques, des espèces « résistent » encore à la détection comme c'est le cas de l'hélium qui, bien que deuxième élément le plus abondant de l'espace, n'a encore jamais été observé sous *forme moléculaire* au sein du milieu interstellaire.

Cette même progression technologique ouvre également de nouvelles perspectives pour la recherche d'une variation temporelle éventuelle des constantes fondamentales de la physique, dont la constante de structure fine ; en effet remonter plus loin dans le passé nous permet en principe de tester la constance de ces constantes sur de plus longues périodes.

Ces deux sujets, reliés par la nécessité de mieux comprendre notre Univers, sont essentiellement observationnels. Cependant, en astrophysique, la chimie théorique peut intervenir dans deux cas, là où les observations s'avèrent insuffisantes à expliquer par elles-mêmes leurs résultats et là où les données nécessaires aux observations ne sont pas matériellement déterminables par des expériences en laboratoire. Ainsi, appartient au premier cas l'intrigante non-détection de l'hélium moléculaire et au second cas la recherche des variations des constantes fondamentales puisqu'il n'est pas possible de faire varier expérimentalement la valeur de la constante de structure fine dans le but d'observer les variations qu'elle induit sur les spectres électroniques atomiques ou moléculaires. Au cours de cette Thèse, nous tenterons d'une part d'élucider les raisons de la non-observation de l'hélium moléculaire au sein du milieu interstellaire, ceci au travers de l'étude de quelques composés considérés comme les plus probables, d'autre part d'étudier

et de chiffrer les effets potentiels d'une variation de la constante de structure fine sur les signatures spectrales de molécules diatomiques courantes du milieu interstellaire.

Nous présenterons dans un premier chapitre, l'Univers chimique, nous entendons par là le milieu interstellaire et quelques objets célestes et concepts particuliers d'intérêt astrochimique. Dans un second chapitre nous reviendrons sur les méthodes de chimie théorique pour une présentation synthétique de celles utiles pour ce type de travail. Dans la partie suivante, nous traiterons de la non-détection de l'hélium moléculaire au sein du milieu interstellaire en nous intéressant plus particulièrement à deux composés : HeH^+ et CHe^{2+} . Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'influence que peut avoir une variation de la constante de structure fine sur le spectre de molécules diatomiques, ceci dans le cadre de deux modèles, relativiste et non relativiste.

Chapitre I

L'Univers chimique

I.1 Le milieu interstellaire

Les grandes étendues qui séparent les étoiles ont longtemps été considérées comme vides par les astronomes qui parlaient alors de vide interstellaire. Cependant, même si ce milieu est de densité plus faible que le meilleur vide qu'il est possible de produire en laboratoire¹, il n'est pas aussi désert qu'il y paraît. En effet, Robert Trumpler montra en 1930 [1] l'existence de matière dans ce milieu. Il se rendit compte que la luminosité apparente des amas d'étoiles éloignés était beaucoup plus faible que ce qui avait été déterminé théoriquement et ne pouvait pas être justifié par leur seul éloignement. Ce milieu situé entre les étoiles d'une galaxie devait donc contenir de la matière susceptible de diffuser ou d'absorber la lumière. Il constitue ce que l'on appelle le milieu interstellaire (MIS).

Le MIS est un mélange de gaz atomiques, moléculaires ou ionisés, et de grains de poussières, le tout « baigné » par un rayonnement électromagnétique et cosmique. Ce rayonnement électromagnétique est produit par les étoiles et les nébuleuses au cours de leur évolution et couvre toutes les longueurs d'ondes, des rayons gamma aux ondes radio. Le rayonnement cosmique est un rayonnement de type corpusculaire constitué de protons, d'électrons et de particules alpha² qui sont animés de vitesses proches de celle de la lumière. Ces particules sont produites lors de l'explosion d'étoiles massives, les *supernovae*, ce qui leur permet d'acquérir leur énergie initiale, puis sont accélérées lors de leurs traversées de champs électromagnétiques.

1. En laboratoire un vide poussé ou *ultra-vide* correspond à 10^6 particules/cm³ alors que le vide interstellaire est en moyenne de 10 particules/cm³ et peut être de l'ordre de l'unité dans ses régions les plus désertes. A titre de comparaison, l'air environnant est constitué de 10^{19} particules/cm³.

2. Les particules alpha sont constituées de 2 protons et de 2 neutrons. Cette combinaison est identique à celle du noyau d'hélium et peut s'écrire He²⁺.

Ce milieu joue un rôle essentiel dans l'évolution de l'Univers, c'est en effet en son sein que naissent, vivent et meurent les étoiles. Au départ constitué uniquement d'hydrogène et d'hélium, il a pu s'enrichir en éléments lourds grâce aux étoiles des générations précédentes. Le gaz interstellaire est en effet essentiellement composé d'hydrogène (90%) et d'hélium (10%), les autres atomes étant en quantité beaucoup plus faible (0,1% de carbone, d'oxygène, d'azote ...). La composition globale de ce milieu est proche de l'abondance cosmique des éléments : l'abondance cosmique d'un élément correspondant à son abondance au sein de l'Univers (*cf.* tableau I.1). Ainsi la matière qui compose le MIS, aussi faible soit elle, représente tout de même 10 à 15% de la masse globale de la galaxie [2]. Le gaz représente 99% de cette matière et les poussières seulement 1%.

Elément	Abondance cosmique (/ 10 000 000 atomes d'hydrogène)
H	10 000 000
He	1 400 000
O	6 800
C	3 800
Ne	2 800
N	910
Mg	290
Si	250
S	95
Fe	80

Tableau I.1 – Tableau récapitulatif des abondances cosmiques des 10 éléments les plus abondants de l'Univers. L'abondance de chaque élément est donnée ici en nombre d'atomes par rapport à un nombre total de 10 000 000 atomes d'hydrogène.

Il est à souligner que ce gaz et cette poussière sont répartis de manière très inhomogène : il en résulte une classification du milieu interstellaire en plusieurs régions caractérisées par leur densité et leur température.

I.1.1 Les régions H I ou nuages diffus

$$\begin{aligned}\text{Température} &= 10 \text{ à } 100 \text{ K} \\ \text{Densité} &= 50 \text{ à } 100 \text{ particules/cm}^3\end{aligned}$$

Ces nuages sont majoritairement constitués d'hydrogène atomique *neutre* : H I. La raison en est qu'ils sont trop éloignés d'une étoile chaude pour que l'hydrogène soit ionisé.

Non lumineux, ils ne sont détectables que dans le domaine radio grâce à l'émission spontanée d'une onde électromagnétique de 21 cm de longueur d'onde. Cette raie à 21 cm correspond à la transition entre deux sous-niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène ($n=1, l=0, J=s=\frac{1}{2}, I=\frac{1}{2}$). Cette structure hyperfine est le résultat du couplage du spin $\frac{1}{2}$ de l'électron avec le spin $\frac{1}{2}$ du proton ($\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$). Ainsi lorsque les deux spins sont parallèles, le moment angulaire total vaut 1 ($F=1$) ce qui correspond au niveau hyperfin de plus haute énergie alors que lorsque les deux spins sont antiparallèles, le moment angulaire vaut 0 ($F=0$) et correspond alors au niveau hyperfin de plus basse énergie (figure I.1).

Le niveau d'énergie le plus haut ($F=1$) peut être peuplé de différentes manières : par collision avec d'autres atomes, par absorption de photons de cette longueur d'onde provenant du fond diffus cosmologique ou par des désexcitations de l'atome vers l'état fondamental via une des transitions de Lyman.

Cette transition est interdite et bien qu'elle soit de très faible probabilité (une fois tous les 11 millions d'années pour cet atome) elle fut observée pour la première fois en 1951 [3] alors qu'elle avait été prédite dès 1944 par van de Hulst [4]. Cette raie, peu absorbée par le milieu interstellaire, est observable en raison de la très faible densité qui évite les désexcitations collisionnelles et du grand nombre d'atomes d'hydrogène présents sur la ligne de visée, ce qui augmente sa probabilité de détection et permet ainsi de suivre cet atome dans toute la Galaxie.

De plus, ces nuages, puisqu'ils sont diffus, sont transparents aux rayons ultraviolets qui sont alors en mesure d'ioniser les atomes dont le potentiel d'ionisation est inférieur à celui de l'atome d'hydrogène (13,6 eV) tels que le carbone, le soufre ou encore le silicium. Ainsi s'explique l'observation d'ions atomiques dans ce milieu. Quelques molécules simples y ont aussi été observées, comme CH, OH, CO [5] et l'hydrogène moléculaire.

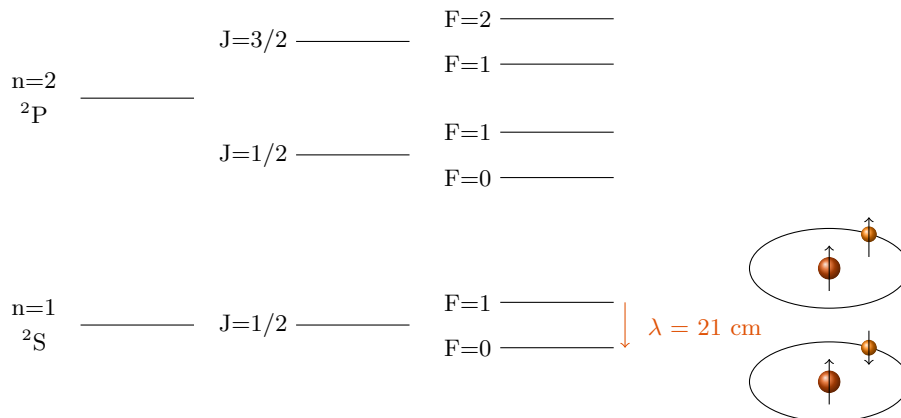


Figure I.1 – Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène. La raie à 21 cm est due à la transition interdite entre les deux niveaux hyperfins $F=1 \rightarrow F=0$.

I.1.2 Les nuages denses ou moléculaires

$$\begin{aligned}\text{Température} &= 10 \text{ à } 20 \text{ K} \\ \text{Densité} &= 10^3 \text{ à } 10^5 \text{ particules/cm}^3\end{aligned}$$

Les nuages denses sont le résultat de la coalescence de nuages diffus. Ces nuages étant denses, ils se présentent comme des tâches sombres qui masquent la lumière des étoiles situées derrière eux, les poussières qu'ils contiennent l'absorbant plus ou moins totalement. Leur grande densité les rend aussi opaques aux rayons ultraviolets, ce qui permet aux molécules de s'y former et d'y survivre. C'est pourquoi la majorité des molécules ont été observées dans ce milieu.

Des émissions dans l'infrarouge, moins absorbées par les poussières, ont permis de détecter au sein de quelques nuages sombres des étoiles en formation suite à un effondrement gravitationnel local. Cette phase de formation est appelée phase de « cœur chaud » (*hot core*) avec une température allant de 100 à 300 K, ce qui permet à certaines réactions endothermiques ou à faible barrière d'activation de se produire contrairement au reste du milieu. En plus de ces protoétoiles, on peut aussi trouver des disques proto-planétaires à l'intérieur de ces nuages.

I.1.3 Les régions H II ou nuages ionisés

$$\begin{aligned}\text{Température} &\simeq 10\,000 \text{ K} \\ \text{Densité} &= \text{de } 1 \text{ à } 10^6 \text{ particules/cm}^3\end{aligned}$$

Ces régions situées au sein des nuages denses sont composées d'atomes d'hydrogène ionisés (H^+) par le rayonnement ultraviolet provenant d'étoiles massives se trouvant à proximité. En effet, ces étoiles émettent des photons dont les plus énergétiques ont une énergie supérieure à 13,6 eV et sont donc en mesure d'ioniser l'hydrogène. On trouve ainsi au sein de ces nuages un mélange de protons et d'électrons.

C'est d'ailleurs la recombinaison radiative d'un électron avec un proton qui permet la détection de ces régions puisque l'hydrogène neutre ainsi formé se désexcite en émettant un rayonnement fluorescent dont la longueur d'onde s'étend du domaine visible jusqu'aux domaines infrarouge et radio.

Le rayonnement visible caractéristique de ce phénomène est la raie d'émission H_α de l'hydrogène à 656,28 nm (première raie de la série de Balmer). Ces régions sont aussi souvent appelées nébuleuses par émission en raison de cette raie émise dans le visible qui leur donne cette couleur rose caractéristique. Un des plus beaux exemples est la nébuleuse d'Orion (Figure I.2).



Figure I.2 – La nébuleuse d’Orion (M42, NGC 1976) © CFHT.

I.1.4 La couronne galactique

$$\begin{aligned}\text{Température} &= 10^5 \text{ à } 10^6 \text{ K} \\ \text{Densité} &= 10^{-4} \text{ à } 10^{-3} \text{ particules/cm}^3\end{aligned}$$

Elle est constituée d’un gaz à très haute température issu de l’explosion d’une étoile massive en *supernova*, ou bien directement du gaz provenant de jeunes étoiles très chaudes. Dans ce milieu aucune molécule ne peut survivre en raison de la température qui y est beaucoup trop élevée et on y trouve seulement des atomes multi-ionisés comme C^{3+} ou O^{5+} . Ce gaz coronal se trouve sous forme de « bulles » et est observable grâce à son émission dans le domaine des rayons X. Son nom lui vient de sa température (10^6 K) proche de celle de la couronne solaire.

On estime que ces « bulles » de gaz coronal représentent environ 20% du volume du milieu interstellaire.

I.1.5 Le milieu inter-nuages

$$\begin{aligned}\text{Température} &= 10^3 \text{ à } 10^4 \text{ K} \\ \text{Densité} &= 0,1 \text{ particule/cm}^3\end{aligned}$$

Ce milieu gazeux qui se situe entre les régions H I est partiellement ionisé par les photons émis par les étoiles environnantes. Il a une densité si faible que les particules de gaz qu’il

contient sont très espacées. Ainsi une fois qu'elles sont ionisées il leur est très difficile de trouver un électron à capturer pour redevenir neutres. De plus, ce milieu chaud et de densité très faible ne permet pas d'observer d'émission de lumière dans le visible.

I.1.6 Les régions de photodissociation

Les régions de photodissociation sont notées PDR (*PhotoDissociation Regions*). Parfois, elles sont aussi appelées « régions dominées par les photons » (*Photon-Dominated Regions*). Dans ces régions, le rayonnement ultraviolet provenant d'une étoile proche est assez intense pour entraîner une dissociation importante des molécules. Cette définition étant assez générale, elle concerne la majorité du milieu interstellaire. Seuls les nuages moléculaires et les régions H II sont généralement traités à part.

Pourtant, historiquement, ce nom a en premier lieu désigné les interfaces entre les régions H II et les nuages moléculaires, que l'on appelle maintenant « régions de photodissociation denses ». En effet, la densité et le champ de rayonnement UV y sont élevés. La température y est aussi relativement élevée puisque l'on passe de 10^4 K dans la région H II à environ 20 à 100 K près des nuages moléculaires. Dans ces interfaces, le champ ultraviolet diminue de manière continue à mesure que l'on entre dans le nuage moléculaire. On voit ainsi l'hydrogène passer de l'état H^+ dans la région H II à l'état neutre atomique et enfin à l'état moléculaire H_2 . De la même manière le carbone passe de C^{++} à C^+ puis à C pour finir par donner la molécule de monoxyde de carbone CO. L'oxygène, lui, reste essentiellement sous sa forme atomique. D'un point de vue observationnel, ces régions sont caractérisées par une forte intensité des raies de C II et de O I, à $158\ \mu m$ et $163\ \mu m$ respectivement. On y observe aussi des raies ro-vibrationnelles et rotationnelles de H_2 , ainsi qu'une forte émission des bandes moléculaires aromatiques dans l'infrarouge.

I.2 Quelques objets interstellaires d'intérêt

I.2.1 Les *supernovæ*

Une *supernova* est le résultat de l'explosion d'une étoile. Ce phénomène s'accompagne d'une très forte émission de lumière et de matière à très grande vitesse. Lors de son explosion, l'étoile peut briller autant qu'une galaxie toute entière en raison de l'énorme quantité d'énergie libérée. C'est d'ailleurs de là que lui vient son nom latin : *nova* fait référence ici à la « nouvelle » étoile très brillante qui apparaît, même si dans la réalité ce phénomène correspond au contraire puisque, suite à l'explosion, c'est la disparition d'une étoile qui est observée.

Les *supernovæ* sont un phénomène important du milieu interstellaire puisqu'elles sont les premières sources d'éjection d'éléments lourds dans l'espace. En effet, en explosant la

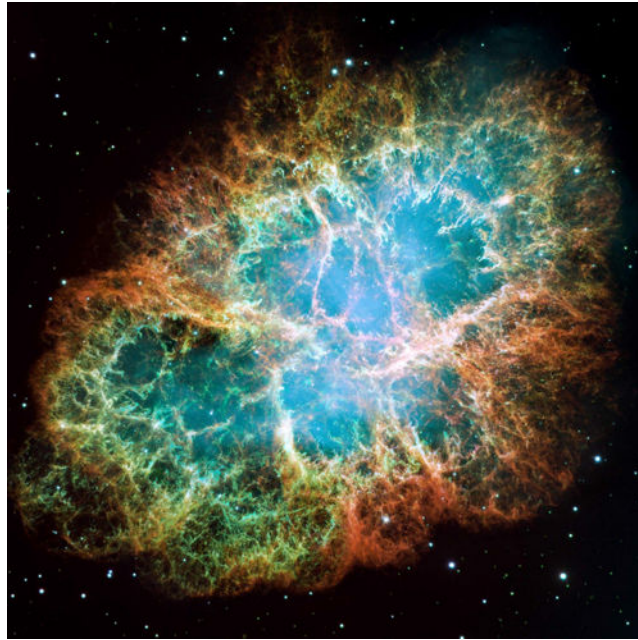


Figure I.3 – La nébuleuse du Crabe (M1, NGC 1952) est le rémanent de la *supernova* SN 1054. Découverte par un astronome chinois, elle resta observable durant une période de 22 mois : de juillet 1054 à avril 1056. © NASA.

supernova éjecte des neutrons, ce qui permet la formation des noyaux les plus lourds de la nature comme l'uranium : on parle de nucléosynthèse explosive. Elles sont également à l'origine du rayonnement cosmique qui, en raison des réactions nucléaires qu'il induit sur son passage, est responsable de la création de noyaux légers comme le lithium, le béryllium ou le bore. Les *supernovæ* contribuent aussi à chauffer le milieu interstellaire. En moyenne, on estime à deux le nombre de *supernovæ* qui se produisent par siècle pour des galaxies de la taille de la Voie Lactée [6]. Ainsi, dans l'univers, une étoile explose en *supernova* toutes les secondes. La plus connue est celle apparue dans la constellation du Taureau en 1054 et qui donna ensuite naissance à la nébuleuse du Crabe (Messier 1) (figure I.3).

I.2.2 Les naines blanches

Les naines blanches (*white dwarfs*) sont les restes d'étoiles de masse moyenne. Une étoile connaît au cours de sa vie une succession de contractions gravitationnelles et de cycles de combustion nucléaire. Ces cycles de combustion lui permettent de ne pas s'effondrer et de supporter son propre poids grâce au flux d'énergie qui émane de son noyau. De plus, ils sont particulièrement économiques puisque les produits issus du cycle de combustion précédent servent de combustibles pour le cycle suivant. Dans le

cas des étoiles les plus petites, ce cycle de combustion s'arrête à celle de l'hélium *i.e.* la fusion de l'hydrogène donne l'hélium qui donne ensuite le carbone et l'oxygène. Pour des étoiles plus massives ce cycle peut continuer jusqu'au fer qui est le noyau le plus stable de l'univers et est non-combustible.

Les naines blanches font partie de la première catégorie : ce sont des étoiles massives (environ 8 à 10 masses solaires) qui ont donc un cycle de fusion s'arrêtant à l'hélium. Après avoir consommé par réactions de fusion nucléaire tout l'hydrogène et l'hélium de leur noyau et les avoir convertis en oxygène et en carbone, elles ne peuvent consommer ces deux derniers en raison d'un manque d'énergie gravitationnelle. En effet, même en convertissant cette énergie gravitationnelle en énergie thermique, ce qui entraîne une augmentation de leur température intérieure, cela n'est toujours pas suffisant pour entraîner la fusion du carbone et de l'oxygène qui s'y trouvent. Elles finissent alors par s'effondrer sous leur propre poids et expulsent leur couche externe. Leur noyau n'est alors plus composé que de carbone, d'oxygène et d'électrons.

A la surface des naines blanches, on trouve une couche de gaz ionisé qui constitue une atmosphère chaude. Cette atmosphère est la plupart du temps composée des éléments les plus légers : hélium et hydrogène, ces gaz ne s'étant jamais trouvés assez près du noyau pour subir leur fusion en carbone. Cependant, il est parfois possible, pour des raisons encore peu connues, de trouver quelques traces d'éléments lourds dans leur atmosphère. Cette atmosphère n'est que de très fine épaisseur en raison de l'énorme gravité qui s'y applique. Ainsi, plus qu'une étoile, une naine blanche est un « objet compact » dont la température et la densité sont très élevées et dont la taille est faible. C'est d'ailleurs de cette petite taille et de cette couleur blanche caractéristique que leur vient leur nom. Leur observation, quant à elle, est très difficile car ces objets n'émettent que très peu de lumière. L'exemple le plus connu de naines blanches est sans doute celui de l'étoile Sirius B qui fait partie d'un système binaire en orbite de Sirius A et qui fut aussi la première à être détectée en 1844 par Friedrich Bessel.

I.2.3 Les nébuleuses planétaires

Les nébuleuses planétaires sont des zones de gaz en partie ionisé se trouvant autour d'une naine blanche. On y retrouve donc la matière éjectée issue des couches externes de cette dernière et en particulier des éléments lourds. Le nom de ces objets leur fut donné par Darque en 1779 en raison de leur ressemblance visuelle avec les disques bleus-verts de planètes telles qu'Uranus ou Neptune lorsqu'ils sont observés avec des instruments à faible résolution. N'ayant rien à voir avec des planètes, le nom a tout de même été conservé par souci de cohérence historique. C'est en fait l'intense raie



Figure I.4 – La nébuleuse de l’Œil de Chat (NGC 6543) est située dans la constellation du Dragon. Son halo de matière est très étendu et présente environ 11 enveloppes concentriques nettement visibles sur l’image et qui sont le résultat de plusieurs éjections consécutives de matière provenant de l’étoile qu’elle entoure. © NASA/CXC/RIT/STScI.

interdite de O III à 500,7 nm ($^1D_2 \rightarrow X^3P_2$) qui leur donne cette couleur caractéristique.

Les nébuleuses planétaires comptent parmi les plus beaux objets qu’il est possible d’observer dans l’espace et furent d’ailleurs parmi les premiers à faire l’objet d’observations spectroscopiques en raison de leur intense luminosité. Un exemple connu est celui de la nébuleuse de l’Œil de Chat (figure I.4) qui fut découverte en 1786 par William Herschel et dont le spectre fut le premier à être étudié, parmi ceux des nébuleuses planétaires, par William Huggins dans la deuxième moitié du XIX^e siècle.

I.3 Les molécules du milieu interstellaire et leur détection

Les molécules du milieu interstellaire sont détectables grâce à leurs signatures spectrales, en absorption ou en émission selon le cas.

Dans le cas des spectres d’absorption, ce sont les étoiles qui servent de source lumineuse. La matière située en avant-plan de ces étoiles vient imprimer des raies d’absorption sur leur spectre continu. Les longueurs d’onde auxquelles une molécule absorbe étant caractéristiques, comparer les raies d’absorption du spectre observé aux spectres terrestres permet de déterminer la nature de l’espèce absorbante.

Les spectres d’émission sont issus de la désexcitation des molécules, atomes ou ions

après qu'ils aient été excités thermiquement ou par collisions atomiques, électroniques ou photoniques. Ils sont, également, caractéristiques des espèces observées.

On observe ainsi, pour les molécules du milieu interstellaire, des spectres qui s'étendent de l'UV lointain jusqu'à la région des micro-ondes [7].

I.3.1 Spectres ultraviolet et visible

Les spectres ultraviolets et visibles sont dus à des transitions électroniques. Ils sont observés en absorption lorsqu'il existe une source de radiation intense, ce qui correspond à la présence d'une étoile proche de l'environnement du nuage moléculaire. Les premières molécules détectées dans les années 1940 sur le spectre de l'étoile ζ -Ophiuchi, CH [8, 9], CH⁺ [10–12] et CN [8, 9], le furent grâce à leurs raies situées dans l'ultraviolet à 4300 Å, 4232 Å et 3875 Å respectivement. Un peu plus tard, c'est aussi au sein de cette même étoile que l'on observa l'ion CS⁺ [12] grâce à sa raie à 6700 Å. Parmi les molécules connues, les spectres ultraviolets de H₂ [13, 14], HD, OH [15] et CO [16] furent observés grâce à des mesures effectuées par le spectromètre du satellite Copernicus. Il fallut en effet attendre que des moyens spatiaux comme les satellites et les fusées soient disponibles pour pouvoir commencer à observer dans l'ultraviolet, l'atmosphère terrestre empêchant d'avoir accès à certains domaines de longueurs d'onde tels qu'une partie du rayonnement infrarouge ou des rayonnements ultraviolet, X et γ *etc.*, principalement en raison de la vapeur d'eau qui y est contenue et qui dégrade les signaux. Les satellites sont donc nécessaires afin de se positionner au-dessus de l'atmosphère et de surmonter ce problème.

Un diagramme de Jablonski (figure I.5) permet de résumer la variété des processus ro-photo physiques qu'il est possible d'observer en absorption et en émission pour une molécule dans le domaine visible.

I.3.2 Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges sont dus à des transitions vibrationnelles et sont observés en émission. En raison de la très basse température du milieu interstellaire, les molécules sont le plus souvent dans leur état vibrationnel fondamental. Mais la présence d'une étoile près du nuage moléculaire peut provoquer une augmentation de la température, entraînant ainsi l'excitation des niveaux vibrationnels responsables, lors de leur désexcitation, de l'émission d'un spectre infrarouge. Les spectres infrarouges de molécules telles que CO [17] furent obtenus grâce, une nouvelle fois, à l'utilisation de satellites.

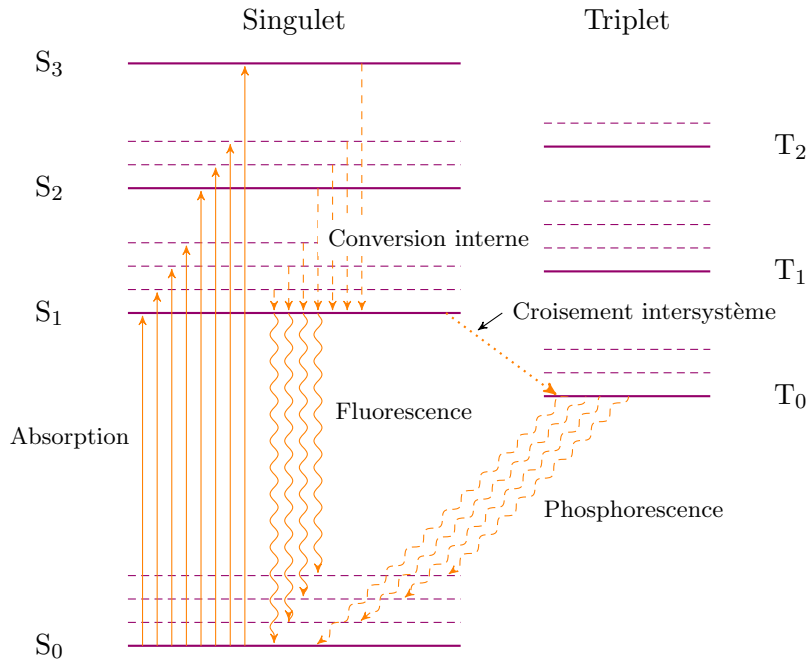


Figure I.5 – Diagramme de Jablonski illustrant les différents processus photophysiques possibles pour une molécule .

I.3.3 Spectres radio

Les spectres radio sont dus à des transitions rotationnelles et sont observés en émission. Ce sont eux qui ont permis de détecter la plupart des molécules interstellaires. La première molécule détectée grâce à son spectre radio fut le radical hydroxyle HO^\bullet [18]. On observe aussi une grande diversité de molécules oxygénées : alcools, acides, ester, aldéhydes ... ainsi que des molécules azotées qui sont pour la plupart de type cyané (R-CN) ou iso-cyané (R-NC) comme par exemple l'aminocétonitrile $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. Cette molécule est d'une grande importance puisqu'elle serait l'un des précurseurs de la glycine qui n'a toujours pas été détectée à ce jour. A ces molécules, il faut aussi ajouter leurs isotopomères dans lesquels ^{12}C est remplacé par ^{13}C et ^{16}O par ^{18}O , on a ainsi : ^{13}CO , ^{13}CN , H^{13}CN , H^{13}CO^+ , H_2^{13}CO ... et C^{18}O , HC^{18}O^+ , H_2^{18}O ... L'hydrogène peut, lui, être remplacé par le deutérium, ce qui a son importance puisque le fractionnement isotopique dû au deutérium est un processus fondamental pour comprendre le rôle du milieu environnant sur la réactivité chimique.

Le tableau I.2 présente toutes les molécules détectées à ce jour, nombre d'entre elles étant exotiques sur Terre. La grande majorité des molécules observées possèdent un squelette aliphatique non-ramifié. La figure I.6 montre un exemple de spectre obtenu

dans le domaine radio, on y observe une « forêt de raies » en raison du grand nombre de molécules se trouvant sur la ligne de visée considérée, ce qui permet d'exposer la complexité des spectres reçus et surtout la difficulté à les interpréter.

I.4 Des sources de lumière plus lointaines que les étoiles

Comme il a été vu dans la partie précédente (cf. section I.3), les étoiles peuvent être utilisées comme source de lumière pour générer des spectres d'absorption ou d'émission. Mais il est aussi possible d'utiliser des sources de lumière encore plus éloignées : les quasars.

Les quasars, *QUASi-Stellar Astronomical Radiosources* ou sources de rayonnement astronomique quasi-stellaire (le nom venant d'être changé récemment pour pouvoir coller à l'acronyme) sont des objets très énergétiques et ultra-lumineux situés au centre des galaxies en cours de formation. La luminosité d'un quasar peut être équivalente à la luminosité de 10 à 1000 galaxies, ce qui, malgré leur éloignement, les rend visible depuis la Terre. Ce phénomène est dû à la présence de trous noirs supermassifs situés au centre des galaxies qui, en attirant une grande quantité de la matière alentour, libèrent ensuite leur énergie sous forme de rayonnement : les quasars.

C'est au cours des années 1950, en essayant d'inventorier les sources radio grâce à la sensibilité croissante des radio-télescopes, que des astronomes les découvrirent. Ces sources radio extrêmement puissantes se présentent sous forme ponctuelle lorsqu'elles sont observées dans le domaine visible, donc comme des étoiles. Pourtant les étoiles n'émettent normalement pas aussi intensément dans le domaine radio. C'est d'ailleurs de là que vient leur nom : quasi-stellaire [20], des « presque étoiles »³. De plus, les quasars ont la propriété d'émettre un rayonnement non thermique, contrairement aux étoiles. C'est donc en cherchant de nouvelles sources radio qu'ils furent découverts, ce qui est assez amusant puisque que l'on sait maintenant qu'environ 90% des quasars n'émettent aucun rayonnement dans ce domaine, leur rayonnement s'étendant dans toute la gamme des ondes électromagnétiques, des ondes radio (pour ceux en émettant) jusqu'aux rayons gamma. Leurs spectres d'émission montrent que l'élément le plus abondant les constituant est l'hydrogène, détecté grâce à sa raie Lyman- α .

Les 2 premiers quasars repérés : 3C 48 [21] et 3C 273 [22], respectivement en 1960 et 1962, se trouvent à quatre et deux milliards d'années-lumière et sont aussi les deux plus

3. Ils se popularisent sous le nom de « quasars » en 1964, ce nom leur ayant été donné par l'astro-physicien américain Hong-Yee Chiu.

I.4. DES SOURCES DE LUMIÈRE PLUS LOINTAINES QUE LES ÉTOILES

Composés hydrogénés						
H ₂	HD	H ₃ ⁺	H ₂ D			
Chaines et cycles carbonés						
CH	CH ⁺	CH ₂	CH ₃	CH ₄		C ₁₄ H ₁₀ ⁺
C ₂	CCH	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H	H ₂ C ₆	C ₇₀
C ₃	1-C ₃ H ⁺	c-C ₃ H	1-C ₃ H ₂	c-C ₃ H ₂	CH ₃ CCH	CH ₂ CHCH ₃
C ₄ H	1-H ₂ C ₄	HC ₄ H	C ₄ H ⁻	C ₅	C ₅ H	CH ₃ C ₄ H
C ₆ H	C ₆ H ₂	HC ₆ H	C ₆ H ₅	C ₆ H ⁻	C ₇ H	CH ₃ C ₆ H
C ₈ H	C ₈ H ⁻	c-C ₃ H ⁽⁺⁾	H ₂ CCC	H ₂ CCCC	C ₄ H ₂	C ₆₀ ⁽⁺⁾
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone						
O ₂	OH	H ₂ O	H ₃ O ⁺	H ₂ CCO	H ₂ O ⁺	HOOH
CO	CO ⁺	HCO	HCO ⁺	HOC ⁺	C ₂ O	HOCO ⁺
H ₂ CO	HCOOH	H ₂ COH ⁺	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	C ₅ O	HO ₂
CO ₂	CH ₂ CO	CH ₂ CHO	CH ₃ CHO	c-C ₂ H ₄ O	HCOOCH ₃	CH ₂ OHCHO
CH ₃ COOH	CH ₂ CHOH	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ OH	OH ⁺	CH ₃ O
C ₃ O	HC ₂ CHO	(CH ₃) ₂ CO	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CH ₂ CHO	c-H ₂ C ₃ O	CH ₃ COOCH ₃
Composés contenant de l'hydrogène, de l'azote et du carbone						
N ₂	NH	NH ₂	NH ₃	N ₂ H ⁺	CH ₃ CHNH	C ₂ H ₅ OCHO
CN	HCN	HNC	HCNH ⁺	H ₂ CN	HCCN	CH ₂ NH
NH ₂ CN	CH ₃ NH ₂	CH ₂ CN	CH ₃ CN	CH ₃ NC	CH ₂ CNH	NH ₂ CH ₂ CN
C ₃ N	HC ₃ N	HC ₂ NC	C ₃ NH	HC ₃ NH ⁺	CH ₂ CHCN	CH ₃ CH ₂ CN
C ₃ N ⁻	HC ₄ N	CH ₂ CCHCN	HC ₂ N	HCCNC	HNCCC	HOCN
CH ₃ C ₃ N	C ₃ N	HC ₅ N	CH ₃ C ₅ N	HC ₇ N	HC ₉ N	HC ₁₁ N
CN ⁻	C ₅ N ⁻	HNCNH				
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du carbone						
NO	HNO	N ₂ O	HNCO	HCNO	OCN ⁻	CNCHO
NH ₂ CHO	CH ₃ CONH ₂	H ₂ NCO ⁺	(NH ₂) ₂ CO			
Composés soufrés, silicés et autres espèces						
SH ⁽⁺⁾	CS	SO ⁽⁺⁾	FeCN	NS	H ₂ S	C ₂ S
SO ₂	OCS	HCS ⁺	H ₂ CS	HNCS	C ₃ S	CH ₃ SH
C ₅ S	SiS	SiC	SiN	SiO	c-SiC ₂	c-SiC ₃
SiCN	SiNC	SiH ₄	SiC ₄	CSi	AlO(H)	HSCN
HCl ⁽⁺⁾	NaCl	AlCl	KCl	HF	AlF	CF ⁺
CCP	PN	HCP	PO	CCP	PH ₃	KCN
NaCN	MgCN	MgNC	AlNC	FeO	LiH	H ₂ Cl ⁺
TiO	TiO ₂	HMgNC	ArH ⁺	CH ₃ CH ₂ SH		
Espèces deutérées						
HDO		NH ₂ D	ND ₂ H	ND ₃	HDS	D ₂ S
DCO ⁺	DCN	DNC	HDCO	D ₂ CO	CH ₂ DOH	CD ₂ HOH
CH ₃ OD	HC ₅	CCD	CH ₂ DCN	DC ₃ N	CH ₂ DCCH	c-C ₃ HD
C ₄ D	DC ₅ N	NH ₃ D ⁺				

Tableau I.2 – Molécules détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires (http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html, Juin 2014).

brillants. Aujourd'hui environ 90 000 quasars sont répertoriés. Le plus éloigné se trouve à 13,1 milliards d'années-lumière (détecté en juin 2011 [23]), en sachant que la limite de l'univers visible se trouve à environ 15 milliards d'années-lumière.

I.5 La détermination des distances dans l'espace : le redshift

On sait aujourd'hui que les quasars sont essentiellement composés d'hydrogène, mais il fut toutefois initialement assez difficile de déterminer leur composition en raison du décalage spectral : le *redshift* qui, comme son nom l'indique, décale les raies spectroscopiques vers le rouge. Les raies d'émission observées de ces objets, pourtant nettes, ne correspondaient à aucun spectre d'élément chimique connu. Ainsi les raies de l'hydrogène que l'on observe habituellement dans l'ultraviolet se retrouvaient décalées dans le visible.

Le décalage vers le rouge ou *redshift* est donc une augmentation de la longueur d'onde des raies des spectres observés par rapport à celle des spectres de laboratoire. Il est causé par l'expansion de l'Univers et traduit ainsi l'éloignement des objets observés par rapport à nous. Plus l'objet est éloigné et plus son spectre sera décalé vers le rouge.

Le redshift, noté z , est déterminé numériquement de la manière suivante :

$$z = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \quad (\text{I.1})$$

avec : $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$

λ_0 , la longueur d'onde de la raie du spectre terrestre n'ayant subi aucun décalage.

λ , la longueur d'onde de la raie observée ayant subi le décalage.

C'est en 1963, que Maarten Schmidt fut le premier à essayer de « redshifter » les raies de la série de Balmer de l'hydrogène pour le quasar 3C 273 et parvint à faire coïncider 3 raies du spectre connu à celui du quasar pour un redshift de 15,8%. C'est cette technique de décalage des raies qui est encore utilisée aujourd'hui.

C'est ensuite grâce à un modèle cosmologique (il en existe plusieurs) qu'il est possible de remonter du redshift à la distance de l'objet. Un tableau permettant la conversion [24] est donné en annexe A. Ainsi le décalage spectral vaut zéro si le spectre observé et le spectre du laboratoire coïncident. Il vaut 0,01 pour un décalage des raies de 1% par rapport au spectre de référence, ce qui correspond à un événement s'étant produit il y a environ 0,15 milliard d'années-lumières ...

L'élément le plus ancien jamais observé est un sursaut gamma présentant un redshift de 9,4 [25], ce qui correspondrait d'après le tableau de conversion proposé à un événement s'étant déroulé il y a environ 13,3 milliards d'années. Le quasar le plus ancien dont nous parlions dans la partie précédente (I.4) à une distance de 13,1 milliards d'années-lumière correspond lui à un redshift $z=7,085$.

Dans ce chapitre nous avons présenté le milieu interstellaire et les objets de l'espace que nous allons retrouver par la suite avec une première étude portant sur la recherche de l'hélium sous forme moléculaire au sein du milieu interstellaire et une seconde étude traitant de la variabilité de la constante de structure fine où nous verrons pourquoi des objets de l'Univers lointain tels que les quasars sont nécessaires en vue de tester sa constance sur de longues durées. Auparavant, nous allons dans le prochain chapitre, faire un tour d'horizon des méthodes de chimie quantique *ab initio* que nous serons amenés à utiliser.

Chapitre II

Les méthodes de chimie quantique

II.1 L'équation de Schrödinger

Etablie par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, l'équation du même nom formalise la mécanique quantique. En postulant l'existence d'une fonction d'onde notée Ψ , l'équation de Schrödinger permet de décrire les états quantiques du système étudié. Elle s'écrit, dans sa forme stationnaire :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation, \hat{H} est l'hamiltonien dont l'expression sera donnée ultérieurement, Ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

Les fonctions d'ondes Ψ seules n'ont aucune réalité physique, seul le carré de leur module en a un puisqu'il exprime la densité de probabilité dP de trouver la particule dans un volume dr autour de r :

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi \quad (\text{II.2})$$

$$dP(r) = |\Psi(r)|^2 dr \quad (\text{II.3})$$

Le but de la chimie quantique est ainsi de décrire la structure électronique des systèmes étudiés au moyen de l'étude de la fonction d'onde Ψ du système. Un autre moyen est d'utiliser la densité électronique mais cela ne sera pas présenté ici ; on appelle ces approches : méthodes DFT pour *Density Functional Theory*. Une fois la fonction d'onde déterminée, d'autres propriétés du système deviennent alors accessibles : énergie, moments multipolaires et, plus généralement, toutes les observables.

Notation de Dirac : Les fonctions d'onde Ψ sont des vecteurs de l'espace d'Hilbert que l'on peut noter sous forme de *kets* $|\Psi\rangle$ auxquels on associe un *bra* $\langle\Psi|$ qui représente Ψ^* . Dans la suite on utilisera cette notation, aussi appelée *notation bra-ket*, qui correspond par exemple dans le cas de $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ à :

$$\int \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d\tau \quad (\text{II.4})$$

II.1.1 L'équation de Schrödinger moléculaire

Il a été vu plus haut (Eq. (II.1)) que l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

\hat{H} étant l'hamiltonien indépendant du temps, Ψ , la fonction d'onde et enfin E l'énergie totale du système.

Pour un système à N électrons et M noyaux, l'hamiltonien moléculaire non-relativiste s'écrit en unités atomiques :

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_M} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_e} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{MM}} \quad (\text{II.5})$$

avec : r_{iA} : la distance entre l'électron i et le noyau A .

r_{ij} : distance entre les électrons i et j .

R_{AB} : distance entre les noyaux A et B .

M_A : masse des noyaux.

Z_A : numéro atomique de l'atome A .

Le premier terme de cet hamiltonien, \hat{T}_e , représente l'énergie cinétique des électrons, le second terme, \hat{T}_M , désigne l'énergie cinétique des noyaux, le troisième, V_e , décrit l'attraction coulombienne électrons-noyaux et enfin les quatrième et cinquième termes, V_{ee} et V_{MM} , décrivent respectivement la répulsion coulombienne électron-électron et la répulsion coulombienne noyau-noyau.

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger stationnaire est donc une fonction de $3(N+M)$ variables. Si l'on note comme précédemment r les coordonnées électroniques et R les coordonnées nucléaires, la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi = \Psi(r, R)$$

Cette équation ne peut être résolue de manière exacte en raison du terme de répulsion inter-électronique dans le cas d'un système polyélectronique. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations afin d'obtenir des solutions approchées.

II.1.2 Approche variationnelle

La mise en œuvre du principe variationnel est une des méthodes sur laquelle repose la résolution de l'équation de Schrödinger (l'approche perturbative sera vue plus loin). Elle consiste, à partir d'une fonction d'onde d'essai notée $\Psi(\lambda)$ où les λ_i sont des paramètres variables à optimiser, à trouver la valeur de ces paramètres pour laquelle l'énergie du système est la plus basse.

D'après l'équation de Schrödinger (II.1), l'énergie est définie comme :

$$E(\lambda) = \frac{\langle \Psi(\lambda) | \hat{H} | \Psi(\lambda) \rangle}{\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle} \quad (\text{II.6})$$

Le but va donc être de faire varier les paramètres λ_i jusqu'à obtenir la valeur minimale de l'énergie qui sera alors retenue et considérée comme l'énergie de l'état fondamental.

En effet, le principe variationnel nous apprend que cette énergie est toujours supérieure à la valeur exacte : cela va donc permettre de se rapprocher de la valeur exacte, sans toutefois ne jamais lui être égale. On a ainsi :

$$\frac{\langle \Psi(\lambda) | \hat{H} | \Psi(\lambda) \rangle}{\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle} \geq E_{\text{exacte}} \quad (\text{II.7})$$

II.1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont plus lourds que les électrons et leurs déplacements sont donc plus lents. Ainsi, selon l'approximation de Born-Oppenheimer [26], les électrons de la molécule dont le mouvement est beaucoup plus rapide sont considérés comme se déplaçant dans le champs des noyaux fixes.

Dans cette approximation, les distances internucléaires deviennent des paramètres, les noyaux étant considérés comme immobiles.

On introduit alors l'hamiltonien électronique qui décrit le mouvement de N électrons

dans le champ de M noyaux fixes :

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.8})$$

Il est alors possible de ré-exprimer l'équation de Schrödinger en fonction de ce nouvel hamiltonien électronique, ce qui donne :

$$\hat{H}_{e,R}(r) \Psi_{e,R}(r) = E_e(R) \Psi_{e,R}(r) \quad (\text{II.9})$$

Dans cette équation, la fonction d'onde $\Psi_{e,R}(r)$ décrit le mouvement des électrons et dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. L'énergie totale est alors obtenue selon la relation :

$$E_{Tot} = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.10})$$

Après avoir résolu le problème du point de vue électronique, il faut alors le résoudre du point de vue nucléaire. Pour les mêmes raisons que celles énoncées précédemment, les électrons sont alors considérés comme étant tellement rapides qu'il est possible de remplacer leurs coordonnées par leur valeur moyenne. Ceci va alors permettre d'exprimer l'hamiltonien nucléaire dans le champ moyen des électrons. Grâce à l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des noyaux, il est alors possible d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels ainsi qu'à l'énergie totale du système.

II.2 La méthode Hartree-Fock : une méthode *ab initio* non corrélée

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système poly-électronique est impossible analytiquement. Il va alors falloir chercher une solution approchée pour laquelle la fonction d'onde Ψ va être écrite comme un produit de fonctions mono-électroniques, notées X_i et appelées spin-orbitales qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron (approximation orbitale).

La fonction $|X_i(r)\rangle$ est une orbitale spatiale, elle n'est fonction que du vecteur position r et décrit ainsi seulement la distribution *spatiale* d'un électron. Cependant pour complètement décrire un électron il faut aussi décrire son spin. Il faut alors introduire deux fonctions orthonormales $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ correspondant respectivement à un spin haut (\uparrow) et à un spin bas (\downarrow). On appelle alors spin-orbitale une fonction qui permet de

décrire à la fois la distribution spatiale et le spin de l'électron. Elles sont notées $\chi(x)$ où x désigne à la fois les coordonnées d'espace et de spin.

Pour une orbitale spatiale $X(r)$ il est alors possible de former 2 spin-orbitales :

$$\chi(x) = \begin{cases} X(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ X(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

La forme de la fonction d'onde $\Psi_{e,R}$ utilisée jusqu'à maintenant ne peut être conservée par la suite car elle ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde qui décrit le système doit changer de signe lors de la permutation de deux électrons. La plus simple des fonctions d'ondes antisymétriques pouvant être utilisée pour décrire un système polyélectronique est un déterminant de Slater, construit sur des spin-orbitales orthonormées. Le déterminant de Slater s'écrit alors sous sa forme développée :

$$\Psi_{e,R}(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.11})$$

où le terme $(N!)^{-1/2}$ est un terme de normalisation. Par souci de concision, ce déterminant est écrit sous la forme :

$$|\Psi_{e,R}\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_n\rangle \quad (\text{II.12})$$

où seuls les paramètres diagonaux apparaissent. De plus, les spin-orbitales étant orthonormales, on a : $\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \delta_{ij}$. Ce déterminant est donc antisymétrique et permet par construction de satisfaire au principe d'exclusion de Pauli.

II.2.1 L'équation de Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (HF) [27, 28] permet de trouver l'énergie électronique minimale du système si on considère une fonction d'onde exprimée comme un déterminant de Slater (Eq. (II.12)). Cette énergie est alors obtenue grâce à la relation :

$$E = \frac{\langle\Psi_{e,R}|\hat{H}_e|\Psi_{e,R}\rangle}{\langle\Psi_{e,R}|\Psi_{e,R}\rangle} \quad (\text{II.13})$$

Selon le principe variationnel, les *meilleures* spin-orbitales seront celles qui minimisent l'énergie.

D'après l'équation (II.8), il est possible de définir un hamiltonien de « cœur » pour chaque électron i qui décrit son mouvement dans le seul champ des M noyaux fixes :

$$\hat{H}^c(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{II.14})$$

L'hamiltonien électronique du système (équation (II.8)) peut alors être ré-écrit comme :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{H}^c(i) + \sum_{i=2}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.15})$$

et se décompose en deux termes : un terme mono-électronique représenté par l'hamiltonien de « cœur » et un terme bi-électronique.

L'expression de l'énergie (numérateur de l'équation (II.13)) devient alors :

$$E = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{ii}^c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle - \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(1) \chi_i(2) \rangle \quad (\text{II.16})$$

avec : $\hat{H}_{ii}^c = \langle \chi_i(1) | \hat{H}^c(1) | \chi_i(1) \rangle$, l'intégrale mono-électronique de cœur.

Comme nous l'avons dit plus haut, le but est de trouver l'ensemble des spin-orbitales χ_i qui vont permettre de minimiser l'énergie. Il est possible de montrer que ceci correspond dans la pratique à une variation $\delta\chi_i = 0$ au 1^{er} ordre et $\delta\chi_i > 0$ au 2nd ordre. Cela revient alors à résoudre l'équation, dite équation de Hartree-Fock [27, 28], qui est une équation aux valeurs propres de l'opérateur mono-électronique du même nom :

$$\hat{f}\chi_i = \epsilon_i\chi_i \quad (\text{II.17})$$

avec : \hat{f} : l'opérateur de Fock.

ϵ_i : l'énergie de la spin-orbitale i , qui représente l'énergie d'un électron dans l'orbitale χ_i .

Cet opérateur de Fock est défini comme :

$$\hat{f}(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (\text{II.18})$$

Les deux nouveaux opérateurs qui apparaissent dans son expression sont définis par :

$$\hat{J}_j(1) |\chi_i(1)\rangle = |\chi_i(1)\rangle \int \chi_j^*(2) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

$$\hat{K}_j(1) |\chi_i(1)\rangle = |\chi_j(1)\rangle \int \chi_j^*(2) \chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

On les appelle respectivement opérateur de Coulomb et d'échange. L'opérateur de Coulomb \hat{J}_j permet la prise en compte de la répulsion coulombienne entre les électrons, et l'opérateur d'échange \hat{K}_j rend compte de la modification de l'énergie due aux effets de spin. Il est important de noter que ces deux opérateurs sont mono-électroniques.

Les solutions de l'équation de Hartree-Fock sont alors obtenues grâce à un processus itératif que l'on appelle méthode du champ auto-cohérent (SCF), ce qui est du au fait que l'opérateur de Fock dont on cherche les fonctions propres dépend explicitement de ces dernières.

Il est alors possible d'envisager 2 cas distincts :

- le cas Hartree-Fock avec contrainte de spin aussi appelé RHF pour *Restricted Hartree-Fock*.
- le cas Hartree-Fock sans contrainte de spin aussi appelé UHF pour *Unrestricted Hartree-Fock*.

Dans le premier cas le même jeu d'orbitales est utilisé pour décrire les électrons α et β , alors que dans le second cas, le jeu d'orbitales est différent. Nous allons ainsi présenter ici le formalisme RHF pour des systèmes à couches fermées et le formalisme UHF pour des systèmes à couches ouvertes.

II.2.2 Formalisme RHF pour les systèmes à couches fermées

Jusqu'ici nous avons vu l'équation de Hartree-Fock d'un point de vue formel pour un jeu général de spin-orbitales χ_i . Le but est maintenant de regarder comment se calculent concrètement les fonctions d'onde Hartree-Fock. Pour cela il va falloir ici prendre en compte des spin-orbitales contraintes *i.e.* des spin-orbitales qui ont la même fonction spatiale pour les spins α (\uparrow) et β (\downarrow). Les états moléculaires ne peuvent alors contenir qu'un nombre N pair d'électrons, appariés de manière à ce que les $n = N/2$ orbitales spatiales soient doublement occupées. Ces n orbitales spatiales contiennent donc chacune un électron de spin α et un de spin β .

Cette contrainte sur les spin-orbitales peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \varphi_i(x) = X(r)\alpha(\omega) \\ \bar{\varphi}_i(x) = X(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

L'état fondamental ainsi contraint (*closed-shell*) s'écrit alors toujours sous la forme d'un déterminant de Slater, mais devient :

$$|\Psi_{e,R}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_a\bar{\varphi}_a\cdots\varphi_{N/2}\bar{\varphi}_{N/2}\rangle \quad (\text{II.19})$$

L'expression de l'énergie (équation (II.16)) devient alors, lorsqu'elle est exprimée en fonction des orbitales moléculaires (OM) φ_i doublement occupées :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \hat{H}_{ii}^c + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (\text{II.20})$$

avec : $\hat{H}_{ii}^c = \langle \varphi_i(1) | \hat{H}^c(1) | \varphi_i(1) \rangle$

$$\hat{J}_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle$$

$$\hat{K}_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle$$

L'opérateur de Fock (équation (II.18)) devient, lorsqu'il est exprimé en fonction des OM doublement occupées :

$$\hat{f}(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (\text{II.21})$$

avec : $\hat{J}_j(1) |\varphi_i(1)\rangle = |\varphi_i(1)\rangle \int \varphi_j^*(2)\varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$

$$\hat{K}_j(1) |\varphi_i(1)\rangle = |\varphi_j(1)\rangle \int \varphi_j^*(2)\varphi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

De cette manière, les opérateurs sont alors tous exprimés en fonction des orbitales et non plus en fonction des spin-orbitales. Il convient alors d'introduire un jeu de fonctions de bases spatiales connues dans le but de convertir cette équation en un jeu d'équations algébriques dont la solution peut être déterminée grâce à une résolution matricielle. Chaque OM est alors remplacée par une combinaison d'orbitales atomiques (OA) (c'est ce que l'on appelle l'approximation LCAO en anglais ou CLOA en français : *Combinaison*

Linéaire d'Orbitales Atomiques) :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \xi_{\mu} \quad (\text{II.22})$$

avec : $K \geq N/2$

L'équation de Hartree-Fock devient alors :

$$\hat{f} \xi_i = \epsilon_i \xi_i$$

ou encore :

$$\hat{f}(1) \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \xi_{\mu}(1) = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \xi_{\mu}(1) \quad (\text{II.23})$$

Le problème de la détermination des orbitales moléculaires par cette équation est alors réduit à un problème de calcul des coefficients $C_{\mu i}$

Multiplier par $\xi_{\nu}^*(1)$ sur la gauche et intégrer ensuite permet d'obtenir les équations matricielles, aussi appelées équations de Roothaan [29] :

$$F C_i = \epsilon_i S C_i \quad (\text{II.24})$$

avec : S , la matrice de recouvrement : $S_{\nu\mu} = \langle \xi_{\nu} | \xi_{\mu} \rangle$

F , la représentation matricielle de l'opérateur de Fock

Cette matrice de Fock est de la forme :

$$\hat{F}_{\nu\mu} = \hat{H}_{\nu\mu} + \sum_{\lambda}^K \sum_{\tau}^K P_{\lambda\tau} [(\nu\mu|\lambda\tau) - \frac{1}{2}(\nu\lambda|\mu\tau)] \quad (\text{II.25})$$

où : $\hat{H}_{\nu\mu} = \langle \xi_{\nu} | \hat{H}^e | \xi_{\mu} \rangle$;

$P_{\lambda\tau} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} C_{\lambda\tau}^* C_{\tau j}$, est la matrice densité ;

$(\nu\mu|\lambda\tau) = \langle \xi_{\nu}(1) \xi_{\mu}(1) | \frac{1}{r_{12}} | \xi_{\lambda}(2) \xi_{\tau}(2) \rangle$ représente l'intégrale bi-électronique.

La base d'orbitales atomiques utilisée jusqu'à maintenant n'est pas orthonormale. En effet les fonctions de bases sont normalisées mais ne sont pas orthogonales les unes aux autres. Ceci entraîne l'apparition de la matrice de recouvrement dans l'expression des équations de Roothaan. Ainsi après orthogonalisation de la base, les équations de Roothaan permettent de se ramener à un problème aux valeurs propres et s'écrivent :

$$F' C'_i = \epsilon_i C'_i \quad (\text{II.26})$$

avec : $F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$

La résolution de l'équation (II.26) de manière itérative permet ensuite d'obtenir les ϵ_i et les C'_i qui sont reliés aux C_i par :

$$C'_i = S^{1/2} C_i$$

L'énergie totale du système est alors issue de l'équation (II.20) et s'exprime comme :

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} (\hat{H}_{ii}^c + \epsilon_i) \quad (\text{II.27})$$

avec pour l'expression des valeurs propres ϵ_i :

$$\epsilon_i = \langle \xi_i | \hat{f} | \xi_i \rangle = \sum_{i=1}^{N/2} [\hat{H}_{ii}^c + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij})] \quad (\text{II.28})$$

Principe du champ auto-cohérent (SCF) : le but est de trouver l'ensemble des ϵ_i et $C_{\mu i}$:

1. Calculs des intégrales mono et bi-électroniques : $S_{\nu\mu}, (\nu\mu|\lambda\sigma)$.
2. Construction de l'hamiltonien de cœur.
3. Détermination d'une matrice densité d'essai (*Guess*).
4. Calcul de la matrice de Fock : F.
5. Transformation orthogonale des équations de Roothaan dans une base orthogonale, en utilisant $S^{-1/2}$, ce qui donne : $F' C' = \epsilon C'$.
6. Diagonalisation de F' pour obtenir C' et ϵ .
7. Calcul de C par transformation inverse, $C \leftarrow C'$. Les vecteurs propres de C sont les coefficients des OM dans la base d'orbitales atomiques.
8. Construction d'une nouvelle matrice densité P en utilisant C.

9. Si cette nouvelle matrice P est, selon le critère de convergence choisi, assez proche de la précédente, alors le processus s'arrête, on dit qu'il a convergé. Si ce n'est pas le cas, il faut alors retourner à l'étape n° 4.
10. Si la procédure a convergé, les matrices C, P et F obtenues peuvent alors être utilisées pour calculer les valeurs d'intérêt.

II.2.3 Formalisme UHF pour les systèmes à couches ouvertes

Ici un jeu d'orbitales non-contraintes est pris en compte, les électrons α et β sont décrits par des fonctions spatiales différentes, ce qui s'exprime de la manière suivante :

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \varphi_i^\alpha(r)\alpha(\omega) \\ \varphi_i^\beta(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

Chaque orbitale n'est alors occupée que par un seul électron. Les électrons de spin α sont décrits par un jeu de spin-orbitales $\{\varphi_i^\alpha | i = 1, 2, 3, \dots, K\}$ et les électrons β par un jeu différent $\{\varphi_i^\beta | i = 1, 2, 3, \dots, K\}$. Ainsi pour un système avec N_α électrons α et N_β électrons β (où $N_\alpha > N_\beta$), la fonction poly-électronique peut s'écrire comme un déterminant de Slater construit cette fois ci sur deux ensembles orthonormés de spin-orbitales, l'un décrivant les électrons α et l'autre décrivant les électrons β .

L'énergie (totale) du système est alors de la forme :

$$E = \sum_{i=1}^{N_\alpha+N_\beta} H_{ii} + \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} K_{ij}^\alpha - \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} K_{ij}^\beta \right] \quad (\text{II.29})$$

Avec : $N = N_\alpha + N_\beta$, le nombre total d'électrons.

$$K_{ij}^\sigma = \langle \varphi_i^\sigma(1) \varphi_j^\sigma(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_j^\sigma(1) \varphi_i^\sigma(2) \rangle, \text{ où } \sigma \text{ désigne les fonctions de spin } \alpha \text{ ou } \beta.$$

En appliquant le principe variationnel, deux équations sont alors obtenues, relatives soit aux électrons α , soit aux électrons β :

$$F^\sigma \varphi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \varphi_i^\sigma \quad (\text{II.30})$$

$$\text{avec : } \hat{f}^\sigma = \hat{H}^c(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1)) - \sum_{j=1}^{N_\alpha \text{ ou } N_\beta} \hat{K}_j(1))$$

$$\hat{K}_j^\sigma(1) |\varphi_i^\sigma(1)\rangle = |\varphi_j^\sigma(1)\rangle \int \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^{\sigma*}(2) \varphi_i^\sigma(2) d\tau_2 .$$

Les orbitales α et β sont ensuite développées sur une base d'orbitales atomiques (selon la méthode LCAO), ce qui donne :

$$\varphi_i^\sigma = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\sigma \varphi_\mu \quad (\text{II.31})$$

Ce qui permet ensuite d'aboutir aux équations dites de Pople-Nesbet-Berthier [30, 31], qui sous leur forme matricielle s'écrivent comme :

$$F^\sigma C^\sigma = \epsilon^\sigma S C^\sigma \quad (\text{II.32})$$

$$\begin{aligned} \text{Avec : } F_{\nu\mu}^\sigma &= H_{\nu\mu} + \sum_{\lambda}^K \sum_{\tau}^K [P_{\lambda\tau}(\nu\mu|\lambda\tau) - P_{\lambda\tau}^\sigma(\nu\lambda|\mu\tau)] \\ P_{\lambda\tau}^\sigma &= \sum_{j=1}^{N_\alpha \text{ ou } N_\beta} C_{\lambda j}^{\sigma*} C_{\sigma j}^\sigma \text{ et } P_{\lambda\tau} = P_{\lambda\tau}^\alpha + P_{\lambda\tau}^\beta \end{aligned}$$

Par le biais de la matrice P dont les éléments sont les $P_{\lambda\sigma}$, il est visible que les équations de Pople-Nesbet-Berthier sont couplées et se résolvent alors elles aussi de manière itérative.

II.2.4 La corrélation électronique

La méthode Hartree-Fock (HF) que nous venons de voir est une méthode importante puisqu'elle est le point de départ de nombreuses autres approches correctives qui vont permettre de prendre en compte la corrélation électronique.

On dit généralement que dans le modèle HF la corrélation électronique n'est pas prise en compte et que la probabilité de présence d'un électron dans un volume élémentaire dv_1 est calculée indépendamment de celle d'un autre électron dans un volume dv_2 . En réalité ce n'est pas strictement vrai puisque le déterminant de Slater que l'on utilise pour décrire la fonction d'onde inclut en réalité la corrélation d'échange : le mouvement de deux électrons de même spin est corrélé. On a alors ce que l'on appelle un « trou de Fermi » qui les empêchent de se trouver au même point de l'espace. Cependant le mouvement de deux électrons de spin opposés reste non-corrélé selon cette description. Il est donc convenu de dire qu'une description mono-déterminantale de la fonction d'onde est une fonction d'onde non-corrélée.

Dans la réalité les mouvements des électrons ne sont pas indépendants les uns des autres, ils ont en effet tendance à s'ajuster de manière à être le plus éloignés possible en raison de la répulsion électronique.

Comme il a été vu dans la section II.1.2, l'énergie HF est toujours surestimée par rapport à la valeur exacte de l'énergie en raison du principe variationnel. De plus, pour pouvoir accéder aux équations matricielles de Roothan ou de Pople-Nesbet-Berthier, il nous a fallu introduire une base d'orbitales atomiques permettant de décrire les OM. Cependant dans la pratique, la base utilisée n'est pas complète et on choisit donc un nombre fini d'OA, en sachant que plus le nombre d'OA est grand et plus la valeur de l'énergie totale du système obtenue est basse. Ainsi le fait de considérer une base de plus en plus grande va permettre de diminuer l'énergie Hartree-Fock jusqu'à une certaine limite, appelée limite Hartree-Fock (*cf.* figure II.1).

C'est cette différence entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie obtenue à la limite Hartree-Fock qui définit l'énergie de corrélation :

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$$

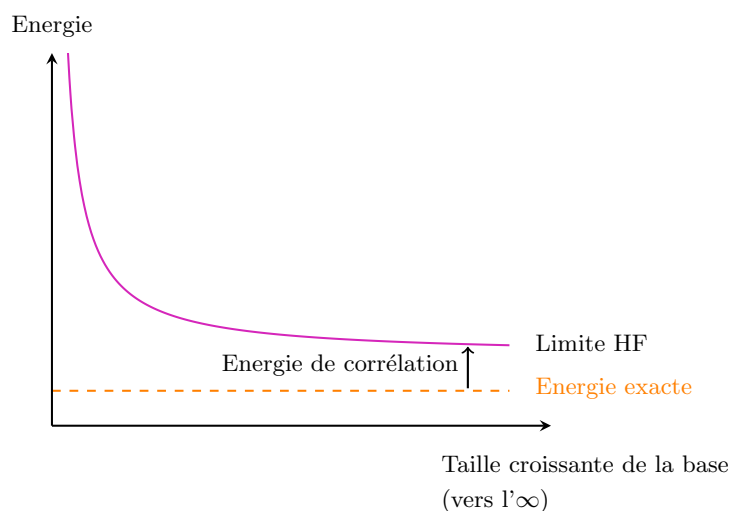


Figure II.1 – Représentation de la limite Hartree-Fock.

Le but de la section suivante va donc être de montrer comment à partir d'un calcul HF et selon différentes méthodes et manières (variationnelles ou perturbationnelles), il est possible d'inclure la corrélation électronique dans les calculs.

II.3 Les méthodes post-HF : des méthodes *ab initio* corrélées

II.3.1 Théorie des perturbations : la méthode Rayleigh-Schrödinger

Dans la méthode des perturbations (PT), l'hamiltonien total du système est divisé en deux parties : une partie d'ordre zéro \widehat{H}_0 qui est un hamiltonien non-perturbé et une perturbation que l'on note \widehat{V} .

Le but est de résoudre l'équation :

$$\widehat{H}|\Psi_i\rangle = (\widehat{H}_0 + \widehat{V})|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (\text{II.33})$$

pour laquelle les valeurs et les fonctions propres de H_0 sont connues :

$$\widehat{H}_0|\Phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Phi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.34})$$

Si la perturbation \widehat{V} est petite, Ψ_i et E_i devraient être proches respectivement de $\Phi_i^{(0)}$ et de $E_i^{(0)}$. Il faut alors chercher une procédure qui permet d'améliorer systématiquement les valeurs et les fonctions propres de \widehat{H}_0 pour qu'elles deviennent de plus en plus proches des valeurs et des fonctions propres de l'hamiltonien total \widehat{H} . Pour ce faire, un paramètre λ est introduit, ce qui donne :

$$\widehat{H}(\lambda) = \widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V} \quad (\text{II.35})$$

Les solutions exactes de $\widehat{H}(\lambda)$ peuvent alors être développées en série de Taylor par rapport à λ :

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Phi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{II.36})$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (\text{II.37})$$

La substitution de (II.36) dans (II.33) donne :

$$\begin{aligned} & (\widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V})(|\Phi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Phi_i^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)})(|\Phi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Phi_i^{(1)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

En identifiant chaque terme ayant le même coefficient λ^n de part et d'autre de l'égalité, on obtient la suite d'égalités suivante :

$$\hat{H}_0|\Phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Phi_i^{(0)}\rangle \quad n=0 \quad (\text{II.38a})$$

$$\hat{H}_0|\Phi_i^{(1)}\rangle + \hat{V}|\Phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\Phi_i^{(0)}\rangle \quad n=1 \quad (\text{II.38b})$$

$$\hat{H}_0|\Phi_i^{(2)}\rangle + \hat{V}|\Phi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)}|\Phi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\Phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\Phi_i^{(0)}\rangle \quad n=2 \quad (\text{II.38c})$$

En multipliant chacune de ces équations par $\langle\Phi_i^{(0)}|$ et en utilisant la relation d'orthogonalité $\langle\Phi_i^{(0)}|\Phi_i^{(n)}\rangle = 0$ pour $n = 1, 2, 3 \dots$, on obtient les expressions pour les énergies à l'ordre n :

$$E_i^{(0)} = \langle\Phi_i^{(0)}|\hat{H}_0|\Phi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.39a})$$

$$E_i^{(1)} = \langle\Phi_i^{(0)}|\hat{V}|\Phi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{II.39b})$$

$$E_i^{(2)} = \langle\Phi_i^{(0)}|\hat{V}|\Phi_i^{(1)}\rangle \quad (\text{II.39c})$$

Il ne reste plus alors qu'à résoudre les équations (II.38) et à déterminer les énergies à l'ordre n en utilisant les équations (II.39). Pour cela on multiplie les équations (II.38) par le projecteur $\sum_n |\Phi_n^{(0)}\rangle\langle\Phi_n^{(0)}|$.

Pour le premier ordre avec $n=1$, on obtient :

$$\sum_n (\hat{H}_0 - E_i^{(0)})|\Phi_n^{(0)}\rangle\langle\Phi_n^{(0)}|\Phi_i^{(1)}\rangle + |\Phi_n^{(0)}\rangle\langle\Phi_n^{(0)}|\hat{V}|\Phi_i^{(0)}\rangle = 0$$

d'où :

$$|\Phi_i^{(1)}\rangle = \sum_n \frac{|\Phi_n^{(0)}\rangle\langle\Phi_n^{(0)}|\hat{V}|\Phi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Une fois $|\Phi_i^{(1)}\rangle$ obtenue, la valeur de l'énergie au second ordre peut être exprimée :

$$E_i^{(2)} = \langle\Phi_i^{(0)}|\hat{V}|\Phi_i^{(1)}\rangle = \sum_n \frac{\langle\Phi_i^{(0)}|\hat{V}|\Phi_n^{(0)}\rangle\langle\Phi_n^{(0)}|\hat{V}|\Phi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n \frac{|\langle\Phi_i^{(0)}|\hat{V}|\Phi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{II.40})$$

Puis on procède de même pour obtenir les énergies d'ordre supérieur.

II.3.2 La méthode Møller-Plesset

La méthode Møller-Plesset [32] est un cas particulier de la méthode de Rayleigh-Schrödinger, dans le cas où l'hamiltonien d'ordre 0 est l'hamiltonien Hartree-Fock.

Les approches Møller-Plesset sont notées MP n en fonction de l'ordre n de la perturbation.

Ici l'hamiltonien \hat{H}_0 de l'équation (II.33) correspond à une somme d'opérateurs mono-électroniques de Fock :

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i)$$

avec : $\hat{f}(i) = \hat{H}^c(i) + \sum_j (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i))$.

La fonction d'onde Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$ est une fonction propre de \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0|\Phi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Phi_0\rangle$$

ayant pour valeur propre :

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a$$

qui est en fait l'énergie de perturbation d'ordre zéro. L'énergie d'ordre 1 s'exprime donc comme :

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle$$

Or

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \hat{H}^c(i) + \sum_{i=2}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ \hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \end{aligned}$$

La correction de l'énergie au premier ordre s'écrit donc après développement :

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N (\langle \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle - \langle \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b(1) \varphi_a(2) \rangle)$$

où les φ représentent les OM.

D'où :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} | \Phi_0 \rangle = E^{HF}$$

La première correction à l'énergie Hartree-Fock n'apparaît donc qu'à l'ordre 2 et s'écrit, d'après l'équation (II.40) :

$$E_0^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle \Phi_0^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Dans cette équation, la somme se fait sur tous les états du système sauf sur l'état fondamental. Les états $|\Phi_n^{(0)}\rangle$ ne sont pas les mono-excitations en raison du théorème de Brillouin qui stipule que les déterminants simplement excités $|\Phi_a^r\rangle$ n'interagissent pas directement avec le déterminant Hartree-Fock de référence $|\Phi_0\rangle$ ce qui se traduit par $\langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_a^r\rangle = 0$, car les spin-orbitales sont des fonctions propres de l'opérateur de Fock. Ce sont ainsi des doubles excitations qui interviennent et que l'on note $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$, où les indices a,b ... représentent les orbitales occupées dans le déterminant HF et r,s ... les orbitales virtuelles dans ce même déterminant. Puisque :

$$\hat{H}_0|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = (E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s))|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$$

L'énergie au second ordre vaut :

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

avec : $\langle ab || rs \rangle = \langle \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_r(1)\varphi_s(2) \rangle - \langle \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_s(1)\varphi_r(2) \rangle$

Ainsi l'énergie MP2 s'écrit :

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^{(2)}$$

Il est ensuite possible, par la même méthode, de calculer des énergies d'ordre supérieur, MP3, MP4 ... ce qui peut selon les cas améliorer ou non la description de la corrélation au sein du système étudié. On peut écrire $E_{corr} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots$. Cependant ces méthodes, puisqu'elles sont perturbatives et non variationnelles, ne permettent pas de prédire si l'énergie obtenue à un ordre donné sera au-dessus ou bien en-dessous de la valeur exacte. De plus rien n'est systématique puisque l'énergie MP2 pourra par exemple être supérieure à l'énergie exacte alors que la valeur de l'énergie MP3 pourra elle, lui être inférieure.

II.3.3 La méthode d'interaction de configurations

La méthode d'interaction de configurations [33], IC, exprime la fonction d'onde exacte de l'état fondamental et des états excités comme une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater possibles. Ces déterminants sont construits à partir du déterminant Hartree-Fock en excitant un ou plusieurs électrons des spin-orbitales occupées vers les spin-orbitales vacantes. On parle alors de déterminants simplement, doublement, triplement excités ...

La fonction d'onde exacte pour n'importe quel état du système peut s'écrire :

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_r c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (\text{II.41})$$

avec $|\Phi_0\rangle, |\Phi_a^r\rangle, |\Phi_{ab}^{rs}\rangle, |\Phi_{abc}^{rst}\rangle$, le déterminant Hatree-Fock (de l'état fondamental), le déterminant d'un état simplement excité, puis d'un état doublement excité et enfin triplement excité respectivement. Les indices a,b,c représentent les orbitales occupées, et r,s,t les orbitales vacantes vers lesquelles sont excités les électrons. Ainsi $|\Phi_a^r\rangle$ signifie qu'un électron de l'orbitale occupée φ_a du déterminant Hartree-Fock a été excité vers une orbitale virtuelle φ_r et correspond donc à un déterminant simplement excité (*cf.* Figure II.2).

Les restrictions sur les indices de sommation indiquent et assurent que les déterminants excités ne sont pris en compte qu'une seule et unique fois. Les coefficients c ($c_0, c_a^r, c_{ab}^{rs}, c_{abc}^{rst}, \dots$) sont des coefficients à déterminer.

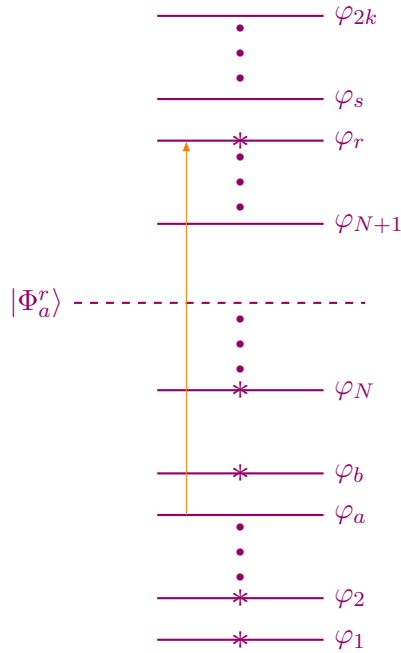


Figure II.2 – Représentation d'un déterminant simplement excité $|\Phi_a^r\rangle$. Les étoiles représentent les spin-orbitales occupées. L'électron de la spin-orbitale φ_a est excité vers la spin-orbitale φ_r .

L'énergie exacte dans l'approximation Born-Oppenheimer s'écrit alors :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

L'équation (II.41) peut s'écrire sous une forme compacte suivant l'expression :

$$\Psi = \sum_{i=1}^L c_i \Phi_i$$

Cette fonction permet d'atteindre la valeur exacte de l'énergie si une base complète de déterminants est utilisée pour son développement, on parle alors d'interactions de configuration complète (*Full CI*). Il est en pratique nécessaire de restreindre le nombre de déterminants lors du calcul numérique. On dit que l'on tronque l'expansion CI et on parle par exemple de méthode CIS si seuls les déterminants simplement excités sont ajoutés au déterminant Hartree-Fock ou de méthode CISD si seuls les déterminants simplement et doublement excités sont considérés, *etc.*

La méthode des variations est alors utilisée pour déterminer les coefficients c_i et donc le poids de chaque configuration, ainsi que pour déterminer l'énergie totale du système, ces grandeurs étant les solutions de l'équation séculaire :

$$\sum_i^L c_i (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (\text{II.42})$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } H_{ij} &= \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \end{aligned}$$

La méthode d'IC permet en théorie d'aboutir à l'énergie exacte du système ; dans la pratique la base de déterminants utilisée est restreinte mais même avec cette restriction et sur de très petits systèmes, les temps de calcul peuvent être longs. Il existe donc des alternatives, des méthodes approchées qui sans diminuer l'efficacité permettent de réduire considérablement le coût des calculs.

II.3.3.1 Les méthodes MCSCF et CASSCF

La méthode d'IC utilise les OM dont les coefficients ont été optimisés préalablement par un calcul SCF et correspondent à l'énergie optimisée de la *configuration de référence* Φ_0 : le déterminant Hartree-Fock, plus basse énergie que l'on prendra par la suite comme configuration de référence. Les coefficients de ces OM sont conservés lors du calculs d'IC et seuls les c_i sont optimisés.

En réalité ceci n'est acceptable que si la configuration de référence est aussi celle de plus grand poids. Mais lorsque les systèmes étudiés ne sont plus mono-configurationnels, cette seule configuration même prédominante ne peut plus être considérée comme suffisante. Il faut alors effectuer un calcul SCF qui va permettre de prendre en compte

plusieurs configurations de référence. On parle alors de calcul *MCSCF* : *MultiConfiguration SCF*, où les coefficients des OM et les c_i sont optimisés simultanément pour permettre de minimiser l'énergie de Ψ . Dans le cas d'un système à couches-fermées, qui ne contiendrait qu'un seul déterminant, la méthode MCSCF est identique à la méthode Hartree-Fock.

Ainsi plutôt que de faire un calcul SCF préliminaire, on choisira alors de faire un calcul *CASSCF* (*Complete Active Space SCF*) qui implique de définir un *espace actif* de déterminants incluant n électrons et p OM. On parle alors de *CAS*(n,p). L'espace actif choisi contient alors les OM occupées permettant de prendre en compte ces n électrons, ainsi que des OM vacantes de manière à totaliser p OM. Le calcul de l'espace de référence est alors réalisé en prenant en compte toutes les configurations possibles de ces n électrons dans ces p OM qui satisfont aux contraintes de symétrie spatiale et de spin caractéristiques du problème considéré.

II.3.3.2 La méthode MRCI

A partir d'un calcul MCSCF, les orbitales obtenues peuvent être utilisées pour produire des déterminants excités qui vont interagir avec les déterminants de référence à l'exemple de ce qui se produit dans un calcul d'IC classique. On parle alors de calcul *MRCI* : *Multi Reference CI*.

A ces déterminants de référence en sont alors ajouté d'autres, qui correspondent le plus souvent à des mono ou di-excitations, on parle alors de calcul MRCIS ou MRCISD.

II.3.3.3 La méthode CASMP2 ou CASPT2

La méthode CASPT2, Théorie de la perturbation de l'espace actif complet ou *Complete Active Space Perturbation Theory*, est une version de l'approche MRPT2 : *MultiReference Perturbation Theory*, dont le principe est de réaliser un calcul de perturbation, le plus souvent de type MP2, à partir d'une fonction MCSCF prise comme référence. A la suite d'un calcul CAS, l'interaction des déterminants qui se trouvent hors de l'espace actif est donc traitée de manière perturbative grâce à la théorie MP2.

Cette méthode de très bonne qualité, mais coûteuse en temps de calcul, permet de traiter à la fois la corrélation statique dans l'étape CAS et la corrélation dynamique dans l'étape MP2.

II.3.3.4 La méthode *Coupled Cluster*

La méthode *Coupled Cluster* ou Cluster Couplée est une variante de la méthode d'interaction de configurations. Elle permet de déterminer les coefficients c_i par une technique

alternative à la méthode variationnelle et pour laquelle les excitations sont engendrées grâce à un opérateur \hat{e}^T qui agit sur la fonction de référence Ψ^{HF} :

$$\Psi^{CC} = \hat{e}^T \Psi^{HF} \quad (\text{II.43})$$

L'opérateur exponentiel est développé en série de Taylor selon :

$$\hat{e}^T = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots$$

où \hat{T} est défini comme la somme des opérateurs excitations \hat{T}_i :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

\hat{T}_1 est l'opérateur de création des excitations simples, \hat{T}_2 , l'opérateur de création des excitations doubles, *etc.* L'indice i maximum est alors égal au nombre total d'électrons, $i_{max} = n_{\text{électrons}}$.

Le développement de \hat{T} en opérateurs d'excitations individuels est souvent restreint au nombre de quatre excitations, les ordres supérieurs ayant une contribution faible. Ces méthodes sont ainsi classées en fonction du nombre le plus élevé d'excitations permises. On les nomme en commençant par *CC* pour *Coupled Cluster*, puis on ajoute la lettre *S* pour indiquer que les *Simple*s excitations sont prises en compte, la lettre *D* les *Doubles* excitations *etc.* Les termes entre parenthèses indiquent qu'ils sont calculés de manière perturbative. Ainsi un calcul par la méthode CCSD(T) indique que la méthode utilisée est une méthode *Cluster Couplée* incluant des excitations simples et doubles mais dont les excitations triples sont calculées par la théorie des perturbations.

La méthode CCSD(T) est l'une des méthodes les plus efficaces pour le calcul de la corrélation dynamique.

II.4 Les bases d'orbitales atomiques

Avec les méthodes *ab initio*, un ensemble de fonctions de base (*basis set*) correspondant aux orbitales atomiques est utilisé pour définir l'ensemble des orbitales moléculaires du système (approche LCAO).

Ainsi pour réaliser un calcul de chimie théorique, il est nécessaire de préciser 2 paramètres, la méthode et la base. Nous avons vu avec les parties précédentes que le choix de la méthode était important mais le choix de la base l'est tout autant puisqu'elle aussi peut influencer sur des paramètres comme l'énergie ou encore la structure moléculaire.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ensemble des fonctions de base est en pratique fini. Il existe deux grandes familles de fonctions de bases ou d'orbitales atomiques :

- les orbitales de type Slater (STO : *Slater Type Orbitals*) [34] ;
- les orbitales de type gaussienne (GTO : *Gaussian Type Orbitals*) [35].

Les orbitales de type Slater ont la forme générale :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Les orbitales gaussienne, ont la forme :

$$\chi_{\alpha,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\alpha r^2}$$

où N est un coefficient de normalisation, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique, et ζ et α sont des coefficients numériques tabulés qui permettent de déterminer l'extension spatiale.

Historiquement et en pratique, les premières fonctions de base qui furent utilisées sont les orbitales de type Slater. Elles furent ensuite remplacées par des orbitales de type gaussiennes pour faciliter le traitement numérique. Ces dernières présentent en effet un intérêt majeur par rapport aux fonction de Slater puisque le produit de deux fonctions gaussiennes centrées en deux points distincts A et B est encore une gaussienne centrée sur un point C situé entre A et B. Ceci permet de simplifier grandement le calcul des intégrales bi-électroniques multi-centrées. Pourtant en raison de leur dépendance en $e^{-\alpha r^2}$, elles représentent moins bien que les STO le comportement des électrons, à très courte ou à très longue distance. À longue distance, elles décroissent trop vite et pour des valeurs proches de $r=0$ elles ne présentent pas de point de rebroussement (*cusp*) et présentent une valeur nulle de leur dérivée, ce qui entraîne une mauvaise description des régions proche du noyau (généralement pour $r < 0,3 \text{ \AA}$). Ainsi pour atteindre une qualité équivalente à celle d'une orbitale de type Slater, il est nécessaire de combiner plusieurs Gaussiennes.

Cependant il reste tout de même un problème car il faut un grand nombre de GTO pour atteindre la qualité d'une STO, ce qui va créer des difficultés lors du stockage des intégrales bi-électroniques, lors de l'optimisation du nombre important des coefficients dans la procédure SCF ou lors de la prise en compte du grand nombre d'OM virtuelles. Des gaussiennes contractées, CGTO [36, 37] (*Contracted Gaussian Type Orbitals*), construites à partir de combinaisons linéaires de gaussiennes primitives PGTO (*Pri-*

primitive Gaussian Type Orbitals) sont alors utilisées pour remédier à ces inconvénients :

$$\chi(r) = \sum_{i=1}^k c_i x^{\beta_i} y^{\gamma_i} z^{\delta_i} e^{-\alpha_i r^2}$$

avec : c_i , coefficients de contraction ;

$\beta_i, \gamma_i, \delta_i$, entiers positifs ;

α_i , réels positifs.

Ces coefficients sont optimisés pour reproduire au mieux les caractéristiques des orbitales de Slater.

Si $\beta_i = \gamma_i = \delta_i = 0$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type s.

Si $\beta_i + \gamma_i + \delta_i = 1$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type p.

Si $\beta_i + \gamma_i + \delta_i = 2$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type d.

On appelle degré de contraction le nombre de PGTO utilisées pour la composition d'une CGTO, généralement compris entre 1 et 10.

En fonction du nombre de gaussiennes contractées qu'elles font intervenir, les bases sont alors classées comme suit :

- les bases minimales ou Simple Zeta (SZ) : chaque orbitale n'est représentée que par une seule fonction gaussienne contractée ;
- les bases N-Zeta : chaque orbitale est représentée par N fonctions gaussiennes contractées. Si N=2, on parle de base double zeta (DZ), si N=3 on parle de base triple zeta (TZ), puis de quadruple, quintuple et sextuple zeta, notées respectivement QZ, 5Z et 6Z ;
- les bases split-valence N-Zeta : les orbitales de coeur ne sont décrites que par une seule fonction alors que les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées.

A cela, il est aussi possible d'ajouter des fonctions de polarisation ou des fonctions diffuses.

Les fonctions de polarisation [38] donnent une plus grande flexibilité à la base et permettent de rendre compte de la déformation des orbitales atomiques au sein d'une molécule. Elles sont de nombre quantique secondaire (l) supérieur à celui des orbitales atomiques occupées de l'atome libre. Leur introduction est nécessaire pour la majorité des systèmes.

Les fonctions diffuses sont des fonctions de faible exposant qui permettent de mieux décrire la densité électronique éloignée des noyaux : elles sont de même nombre quan-

tique principal que les orbitales de valence. Elles améliorent la description de l'espace au-delà des orbitales de valence et sont nécessaire dans le cas de calculs d'espèces chargées négativement [39].

Nomenclature de quelques bases usuelles :

- **Les bases STO-nG** : ce sont des bases minimales pour lesquelles n fonctions gaussiennes primitives (PGTO) sont utilisées et ajustées pour décrire une orbitale de type Slater (STO). Dans la théorie, n peut varier de 2 à l'infini, mais dans la pratique on ne considère généralement pas plus de 3 PGTO. La base STO-3G était d'ailleurs la plus couramment utilisée.
- **Les bases dites « de Pople »** : elles sont symbolisées par $n\text{-}n'\text{-}n''\text{-}n'''(++)G(**)$. Ce sont des bases de type split-valence où n correspond au nombre de gaussiennes (PGTO) utilisées pour décrire les orbitales de coeur et les $n'\text{-}n''\text{-}n'''$ indiquent le nombre de fonctions de base utilisées pour décrire les orbitales de valence (utiliser $n'\text{-}n''$ revient à utiliser une base DZ, et $n'\text{-}n''\text{-}n'''$ une base TZ). Le symbole $(++)$ est facultatif et indique que un $(+)$ ou deux $(++)$ ensembles de fonctions diffuses sont ajoutées, ce qui correspond respectivement à des fonctions s et p sur les atomes lourds puis à des fonctions s sur les hydrogènes. Et enfin $(**)$, qui est aussi facultatif, permet de prendre en compte la polarisation et indique avec la première $(*)$ que l'on ajoute des fonctions d sur les atomes lourds (Li, N, Be ... Ne) et avec la seconde $(**)$ que l'on ajoute des fonctions p sur les hydrogènes. La spécificité de ces bases réside dans le fait qu'elles utilisent les mêmes exposants α pour toutes les fonctions d'un atome correspondant à une même couche électronique (ex : $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), ce qui accroît l'efficacité des traitements numériques.
- **Les bases de Dunning** [40–44] : elles sont symbolisées par $cc\text{-}pVXZ$. Ce sont aussi des bases de type split-valence où le terme cc indique qu'elles ont été développées pour améliorer le traitement de la corrélation (*correlation consistent*). La lettre P , pour *Polarisation*, indique que la polarisation est prise en compte. Les lettres VXZ indiquent, selon ce à quoi correspond la lettre X (D, T, Q, 5, 6), qu'elles sont Double, Triple, Quadruple, Quintuple ou Sextuple Zêta pour les orbitales de valence seulement, d'où le V pour *Valence*. Le préfixe *aug* peut être ajouté pour indiquer que la base est enrichie en orbitales diffuses.

II.4.1 Les bases d'orbitales naturelles

Les orbitales naturelles (NO : *Natural Orbitals*) furent introduites par Löwdin en 1955, elles correspondent aux fonctions propres de la matrice densité P définie par la théorie Hartree-Fock. Les valeurs propres associées sont les nombres d'occupation orbitalaire et correspondent au nombre d'électrons dans l'orbitale.

Les bases d'orbitales atomiques naturelles (ANO : *Atomic Natural Orbitals*) [45–48] sont obtenues grâce à des calculs corrélés réalisés sur des atomes (généralement au niveau CISD et éventuellement moyennés sur plusieurs états). La matrice densité obtenue est alors diagonalisée et les orbitales sont sélectionnées suivant leur nombre d'occupation orbitalaire. Ainsi les orbitales dont ces nombres sont les plus élevés (par rapport à une valeur seuil) sont choisies pour constituer les PGTO qui seront ensuite regroupées en CGTO pour former une base. Ces orbitales sont parmi les meilleures orbitales atomiques et sont surtout celles qui permettent d'obtenir la convergence des calculs la plus rapide en fonction du nombre de configurations.

Pour ce qui est de la nomenclature, les mêmes règles que celles vues précédemment s'appliquent : ainsi une base ANO-L-VTZP est une base Triple Zêta (TZ) pour les orbitales de Valence seulement (V) à laquelle des fonctions de Polarisation (P) ont été ajoutées.

II.4.2 Les bases *even-tempered*

Les bases tempérées ou *even-tempered* [49–53] sont définies par un jeu de fonctions du type :

$$\chi_{\zeta_k, l, m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^l e^{-\zeta_k r^2}$$

où les exposants ζ_k forment une suite géométrique composée de deux paramètres :

$$\zeta_k = \alpha \beta^k \quad \alpha, \beta > 0, \quad \beta \neq 1, \quad k = 1, 2, \dots, N$$

Ces bases sont ainsi caractérisées par une puissance de r uniforme dans la partie radiale pour chaque symétrie l , et par des exposants écrits en terme de α et β .

II.5 Corrections sur l'énergie

II.5.1 Erreur de superposition de base

Comme il a été vu précédemment, pour évaluer l'énergie exacte d'un système il faudrait, en plus d'un calcul d'IC complète, utiliser une base infinie. Cependant dans la pratique,

en raison du coût qu'aurait un tel calcul cela n'est jamais réalisé et il faut se contenter d'un nombre fini de fonctions de base.

Apparaît alors l'*erreur de superposition de base* : BSSE (*Basis Set Superposition Error* en anglais) qui provient directement de ce caractère fini des bases utilisées. Lorsque l'on étudie l'interaction entre deux monomères, A et B, les fonctions de base $\{a\}$ du monomère A et $\{b\}$ du monomère B, se superposent pour donner la base associée $\{ab\}$. Chaque monomère « emprunte » les fonctions de base du fragment voisin, ce qui lui permet d'augmenter de manière artificielle sa base et diminue ainsi la valeur de son énergie.

L'énergie d'interaction non-corrigée entre les monomères A et B est donnée par l'expression :

$$\Delta E_{inter}(AB) = E_{AB}^{\{ab\}}(AB) - E_A^{\{a\}}(A) - E_B^{\{b\}}(B) \quad (\text{II.44})$$

Dans cette expression, $E_{AB}^{\{ab\}}(AB)$ représente l'énergie du complexe AB décrit par la base $\{ab\}$ du dimère calculée en utilisant la géométrie du dimère. Les systèmes isolés, les monomères A et B, sont eux calculés chacun dans leur propre géométrie et dans leur propre base.

C'est ce déséquilibre qui entraîne un abaissement artificiel de l'énergie et qu'il faut donc corriger. Pour cela, on utilise une méthode dite de contreponds (*counterpoise correction*) proposée par Boys et Bernardi [54], dans laquelle l'énergie de chaque monomère est calculée dans la base du dimère. Il faut alors estimer à quel point le monomère A est artificiellement stabilisé par les fonctions de bases supplémentaires provenant du monomère B (et *vice versa*), ce qui peut être écrit comme :

$$\Delta E_{BSSE}(A) = E_A^{\{ab\}}(A) - E_A^{\{a\}}(A) \quad (\text{II.45})$$

$$\Delta E_{BSSE}(B) = E_B^{\{ab\}}(B) - E_B^{\{b\}}(B) \quad (\text{II.46})$$

Ceci est valable tant que la géométrie des monomères A et B isolés est proche de leur géométrie au sein du dimère AB, dit autrement, tant que la géométrie des monomères à distance finie dans le dimère est la même que leur géométrie à distance infinie, ce qui est souvent une assez bonne approximation pour des systèmes en interaction faible.

Si l'on soustrait ensuite ces erreurs à l'énergie de liaison définie par l'équation (II.47), où les termes $E_A^{\{a\}}(A)$ et $E_B^{\{b\}}(B)$ s'annulent, on obtient :

$$\Delta E_{liaison}^{CP}(AB) = E_{AB}^{\{ab\}}(AB) - E_A^{\{ab\}}(A) - E_B^{\{ab\}}(B) \quad (\text{II.47})$$

Cette correction de l'erreur de superposition de base peut se faire de deux manières :

- *a priori* et donc en chaque point d'une courbe de potentiel ;
- ou *a posteriori* et donc seulement pour le minimum de la courbe d'énergie potentielle déterminée par un calcul non corrigé.

Le choix de l'une ou l'autre de ces corrections dépend ensuite du système étudié. Des travaux antérieurs [55] ont notamment permis de montrer que la correction *a posteriori* peut conduire à des résultats erronés lorsque les systèmes étudiés présentent des interactions faibles.

Ce problème de superposition de base est plus prononcé pour de petites bases, mais il faut aussi ajouter qu'il dépend de la méthode de calcul utilisée. Pour les dimères de gaz rares, elle est plutôt faible lorsque des méthodes DFT sont utilisées, mais augmente significativement pour les méthodes MP2, Coupled Cluster et de précision supérieure [56].

II.5.2 L'énergie de point zéro

L'énergie du point zéro ou *zero point energy*, que l'on note ZPE, correspond à la différence entre le point de plus basse énergie sur une surface de potentiel (énergie d'équilibre) et l'énergie du premier niveau vibrationnel calculé (figure II.3).

L'énergie de vibration est définie, pour une diatomique et dans l'approximation harmonique comme :

$$E_v = h\nu\left(\frac{1}{2} + v\right) \quad (\text{II.48})$$

avec : h la constante de Plank

ν la fréquence de vibration

v le nombre quantique de vibration

Dans le cas où $v = 0$, on voit que $E_v = \frac{1}{2}h\nu$, cette valeur est alors la valeur minimale que peut prendre l'énergie vibrationnelle. Dans le cas d'un système polyatomique, on somme sur l'ensemble des fréquences du système. La correction ZPE doit alors être ajoutée à l'énergie électronique du minimum pour obtenir une énergie de liaison comparable à l'expérience.

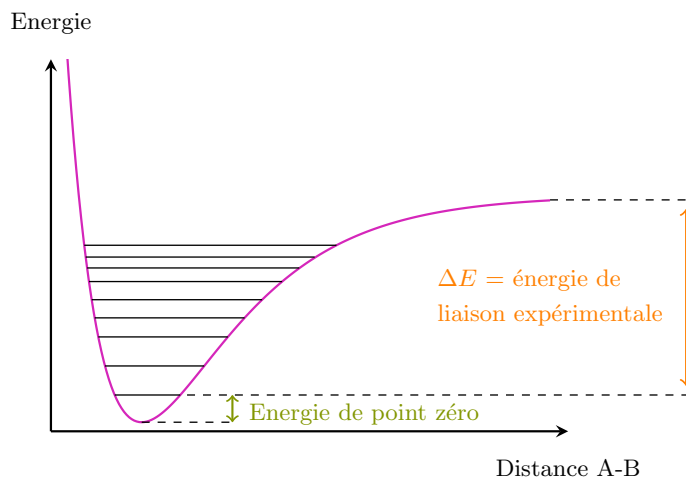


Figure II.3 – Représentation de l'énergie de point zéro (ZPE).

II.6 Analyse topologique de la Fonction de Localisation Electronique (ELF)

L'analyse topologique permet de partitionner l'espace en se basant uniquement sur les propriétés d'une fonction de la densité qui peut être la densité électronique totale (selon la méthode *Atoms in molecules* de R. Bader [57]) ou la Fonction de Localisation Electronique : ELF, introduite par Becke et Edgecombe [58]. Cette fonction ELF qui nous intéresse ici est une fonction construite pour permettre de quantifier la localisation de paires électroniques dans l'espace à trois dimensions.

Pour une fonction d'onde décrite par un déterminant de Slater la densité de probabilité de trouver deux électrons de même spin σ à la position 1 et à la position 2 au sein d'un système à plusieurs électrons est donnée par la fonction $P^{\sigma\sigma}(1, 2)$, appelée *probabilité de paires d'électrons de même spin* et qui a pour expression :

$$P^{\sigma\sigma}(1, 2) = |\rho_{\sigma}(1, 2)|^2$$

où $\rho_{\sigma}(1, 2)$ représente la matrice densité à deux particules.

La probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ au point 2 lorsqu'un électron de référence de même spin se trouve au point 1 est donnée par :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1, 2) = \frac{P^{\sigma\sigma}(1, 2)}{\rho_{\sigma}(1)}$$

Dans le cas particulier de deux électrons de même spin, le principe d'exclusion de Pauli indique qu'ils ne peuvent occuper le même état, ce qui donne :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1, 1) = 0$$

Dans le cas où la fonction d'onde est un déterminant de Slater décrit par un ensemble de spin-orbitales φ_i pour un système à couche fermée, on a :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1, 2) \simeq D(r)$$

Le laplacien de cette fonction $P_{cond}^{\sigma\sigma}(1, 2)$ est alors une estimation de la probabilité de trouver un électron de même spin lorsque 2 tend vers 1. Pour une fonction d'onde exprimée à l'aide d'un déterminant de Slater, le laplacien peut s'écrire comme une fonction de la densité électronique totale $\rho(r)$ et des orbitales φ_i :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma} \simeq D(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \varphi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)}$$

Cette expression, comme l'ont remarqué Savin *et al.* [59], peut être réinterprétée en terme d'excès d'énergie cinétique locale dû à la répulsion de Pauli pour un système à couches fermées :

$$D(r) = t(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)}$$

avec :

- $t(r)$, la densité d'énergie cinétique locale positive du système de fermions telle qu'elle apparaît dans les équations de Kohn-Sham,
- $\frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)}$, la fonctionnelle de von Weizsacker [60], qui est la quantité équivalente à $t(r)$ pour un système de particules de même densité en l'absence du principe de Pauli.

La fonction ELF est alors définie de manière à prendre ses valeurs dans l'intervalle $[0,1]$ et à augmenter avec la localisation électronique :

$$\eta(r) = ELF = \frac{1}{1 + (\frac{D(r)}{D^o(r)})^2} \quad (\text{II.49})$$

où $D^o(r) = \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}$, qui est la valeur de $D(r)$ correspondant à un gaz uniforme d'électrons sans interaction et où la densité de spin est égale à la valeur locale $\rho(r)$.

La valeur $ELF = \frac{1}{2}$ correspond au gaz homogène d'électrons. Une valeur proche de 1 indique des régions de fort appariement : régions de coeurs atomiques ou paires

d'électrons. Une faible valeur correspond à une région située entre les paires.

L'expression de la fonction ELF donnée ici (II.49) n'est pas la seule qui soit, d'autres formes ont été proposées [61, 62]. Cependant ces propositions restent équivalentes à celle présentée ici pour un système mono-déterminantal et à couches complètes.

II.6.1 Présentation de l'analyse topologique

L'analyse topologique permet de partitionner l'espace en se basant sur la théorie des systèmes dynamiques gradients [63, 64]. L'espace moléculaire est alors découpé en volumes, que l'on appelle des bassins, suivant les propriétés mathématiques d'une fonction scalaire \mathbf{v} continue et dérivable : la densité électronique ou la fonction ELF. Les points critiques de la fonction correspondent à une norme nulle du gradient. La classification de ces points critiques se fait alors en calculant les valeurs propres de la matrice hessienne de la fonction \mathbf{v} associée en ces points :

$$H(v) = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 v}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 v}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 v}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^2 v}{\delta y \delta x} & \frac{\delta^2 v}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 v}{\delta y \delta z} \\ \frac{\delta^2 v}{\delta z \delta x} & \frac{\delta^2 v}{\delta z \delta y} & \frac{\delta^2 v}{\delta z^2} \end{pmatrix} \quad (\text{II.50})$$

Chaque point critique est caractérisé par un couple de valeurs (r,s) pour lequel :

- r est le rang de cette matrice hessienne et correspond au nombre de valeurs propres non nulles ;
- s est la signature de la matrice et correspond à l'excès de valeurs propres positives par rapport aux valeurs négatives.

Ainsi pour une matrice hessienne de rang (r=3), il existe 4 types de points critiques :

- (3,+3) : 3 valeurs propres positives
Repousseur → Minimum local.
- (3,-3) : 3 valeurs propres négatives
Attracteur → Maximum local.
- (3,+1) : 2 valeurs propres positives et 1 valeur propre négative
Point selle → Minimum dans le plan défini par les vecteurs propres associés aux valeurs propres positives et maximum suivant la direction perpendiculaire.
- (3,-1) : 2 valeurs propres négatives et une valeur propre positive
Point selle → Maximum dans le plan défini par les vecteurs propres associés aux valeurs propres négatives et minimum suivant la direction perpendiculaire.

Toutes les trajectoires qui finissent sur le même attracteur définissent un bassin. Celles qui finissent sur un point selle définissent des séparatrices et créent les délimitations entre les bassins.

II.6.2 Analyse topologique de la fonction ELF

L'analyse topologique de la fonction ELF permet une partition de l'espace moléculaire en bassins de localisation dont les attracteurs correspondent aux régions où l'excès d'énergie cinétique dû au principe de Pauli est minimum. Il est possible d'attribuer à ces attracteurs une signification chimique en fonction de leur position par rapport aux noyaux atomiques [64].

Ainsi cette analyse permet l'étude de la structure électronique d'un système chimique et s'applique aussi bien à la description d'une molécule unique qu'à l'étude de systèmes complexes en phase gazeuse ou condensée.

Il existe différents types de bassins : les bassins de coeur notés $C(X)$ qui contiennent les noyaux et les bassins de valence notés $V(X)$. Les bassins qui englobent un atome d'hydrogène sont d'un type particulier que l'on appelle bassins protonés.

Un bassin de valence est connecté à un bassin de coeur si les deux attracteurs ont une séparatrice commune et si le domaine qui entoure l'attracteur de coeur entoure aussi celui de valence. Un bassin de valence est caractérisé par son ordre synaptique [65] qui correspond au nombre de bassins de coeur avec lesquels il est connecté :

Ordre synaptique	Nomenclature	Symbole	Liaison
1	monosynaptique	$V(X)$	paire libre
2	disynaptique	$V(X,Y)$	liaison covalente
≥ 3	polysynaptique	$V(X,Y, \dots)$	liaison polycentrique

Tableau II.1 – Classification et nomenclature des différents bassins de valence.

Cet ordre synaptique permet de connaître la nature des liaisons et donc des interactions au sein du système chimique étudié. Les bassins monosynaptiques qui ne sont connectés qu'à un seul bassin de coeur représentent des paires libres. Les bassins disynaptiques sont eux connectés à deux bassins de coeur qui correspondent à deux atomes : ils représentent donc des liaisons. L'absence de tels bassins indique la présence d'une liaison sans partage d'électrons comme par exemple une liaison purement ionique.

L'intégration de la densité électronique sur ces bassins Ω permet de connaître leur population :

$$\bar{N} = \int_{\Omega} \rho(r) dr^3 = \bar{N}^{\alpha} + \bar{N}^{\beta}$$

où \bar{N}^{α} et \bar{N}^{β} sont respectivement les contributions de spin α et β à la population moyenne.

En règle générale, les populations ELF sont interprétées comme une moyenne de structures formelles résonantes.

II.6.2.1 Exemple : Analyse topologique de la fonction ELF pour la molécule d'eau

La molécule d'eau possède cinq bassins : le bassin de coeur de l'oxygène noté $C(O)$ (en magenta), deux bassins monosynaptiques $V(O)$ (en rouge) qui correspondent aux paires libres de l'oxygène et enfin deux bassins disynaptiques protonés $V(O,H)$ (en bleu) qui correspondent aux deux liaisons O-H.

La position des paires libres et des liaisons est conforme au modèle VSEPR [66] qui prédit un arrangement tétraédrique des paires d'électrons pour la molécule d'eau.

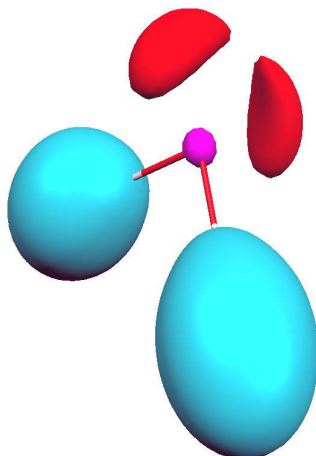


Figure II.4 – Domaine de localisation de la molécule H_2O , $ELF=0.91$

Première partie

Recherche de l'hélium moléculaire dans le milieu interstellaire

Introduction : L'hélium et ses particularités

Bien que l'hélium soit le deuxième élément le plus abondant de l'univers après l'hydrogène, avec une abondance relative de $\text{He}/\text{H} \sim 1/10$, il n'a jamais été observé sous une autre forme qu'atomique, neutre ou ionisée. Puisque l'hélium est un gaz noble, les raisons de sa non-observation au sein d'un édifice moléculaire neutre sont compréhensibles, même s'il a été montré qu'il était capable de créer une liaison moléculaire forte avec le béryllium au sein du composé HeBeO [67, 68], composé qui est d'un intérêt limité dans le cas d'une recherche de composés moléculaires contenant de l'hélium au sein du milieu interstellaire puisque l'abondance relative du béryllium par rapport à l'hélium est extrêmement faible : $\text{Be}/\text{He} \sim 10^{-10}$ (*cf.* figure 1). À l'exception de ce cas exotique, les seules liaisons fortes impliquant l'hélium existent au sein d'espèces ionisées [69]. Il est donc surprenant de n'avoir jamais détecté la plus simple d'entre elles, HeH^+ .

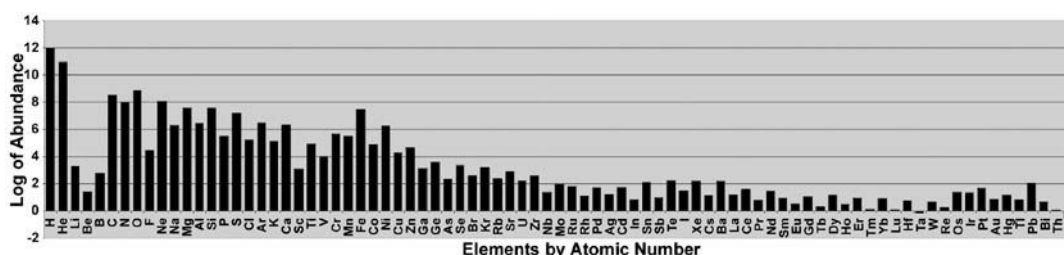


Figure 1 – Abondance cosmique des éléments.

Quelques particularités de l'atome d'hélium sont à noter : c'est en effet un atome non-polarisable dont le potentiel d'ionisation est le plus élevé de tous les éléments et qui n'a pas de valeur d'électronégativité sur l'échelle de Pauling.

Sa couche de valence étant complètement remplie, seule la perte d'un ou de ses deux électrons peut conduire à la création d'une liaison. Une autre possibilité est la génération *in situ* d'He par réaction nucléaire.

Ainsi les réactions de formation de composés moléculaires contenant de l'hélium peuvent être regroupées selon 3 types, en considérant R comme étant un composé organique :

- par substitution de He^+ à H ;
- par addition de He^+ à une entité neutre : $\text{He}^+ + \text{R} \rightarrow \text{RHe}^+$;

- par association d'He neutre à un cation : $\text{He} + \text{R}^+ \rightarrow \text{RHe}^+$;
- par association d'He neutre à un dication : $\text{He} + \text{R}^{2+} \rightarrow \text{RHe}^{2+}$;

- par désintégration- β d'espèces neutres tritiées : $\text{RT} \rightarrow \text{RHe}^+ + \beta^- + \text{n}$;
- par désintégration- β de cations tritiées : $\text{RT}^+ \rightarrow \text{RHe}^{2+} + \beta^- + \text{n}$.

Les réactions du premier type ne conduiront certainement pas au produit attendu dans la mesure où elles font intervenir He^+ qui est impliqué dans un grand nombre de réactions par transfert de charge dans l'espace [70]. Le cation He^+ étant isoélectronique de l'atome d'hydrogène, il a aussi été essayé de le substituer à ce dernier au sein de molécules organiques déjà observées dans le milieu interstellaire [67, 71]. Les résultats montrent que de telles molécules ne sont pas stables.

Au contraire, les réactions du second type paraissent envisageables puisqu'elles impliquent des ions positifs dont l'attraction sur les électrons de l'atome d'hélium pourrait être suffisante pour permettre la création de liaisons. Selon cet argument, les dications devraient être encore plus efficaces.

Enfin, les réactions du troisième type qui transforment le tritium en hélium devraient préserver la structure des espèces au sein desquelles il est contenu. Il est à signaler que cela entraînerait la formation de l'isotope ^3He et non de ^4He .

Dans cette étude, nous nous sommes donc intéressés aux réactions du second type et, selon des considérations relatives à l'abondance cosmique des éléments, avons choisi d'étudier préférentiellement HeH^+ , composé des deux éléments les plus abondants de l'univers, et CHe^{2+} dans lequel le carbone est un des composés majoritaires du milieu interstellaire (figure 1).

Chapitre III

HeH⁺, un ion discret

Comme mentionné précédemment, il est assez étonnant de ne pas être en mesure d'observer l'hélium au sein d'espèces moléculaires chargées positivement telles que HeH⁺. Cela est d'autant plus surprenant qu'HeH⁺ est un ion diatomique stable dont la signature spectrale est bien connue en laboratoire [72]. Pourtant, malgré ces raisons qui en font un bon candidat à l'observation ainsi que les nombreuses tentatives visant à le détecter et la variété des endroits vers lesquels les télescopes ont été pointés, encore aujourd'hui cet ion reste introuvable.

Il a été montré que cet ion, le plus simple des ions hétéronucléaires, aurait dû être le premier composé à apparaître dans l'univers [73], He neutre se combinant à H⁺ pour donner HeH⁺. Ainsi sa détection ou à défaut la compréhension des mécanismes de destruction qui empêchent son observation sont d'une grande importance pour améliorer notre connaissance de la chimie de l'Univers primitif *i.e.* au moment où il n'existait aucune étoile massive ni même aucun élément lourd [74, 75], l'hydrogène et l'hélium étant à ce stade les seuls éléments formés par la nucléosynthèse primordiale. De plus, les étoiles formées de cette matière primordiale devraient contenir HeH⁺, lequel doit logiquement avoir joué un rôle dans leur formation puis dans leur évolution, une raison de plus de vouloir le détecter.

III.1 La détection d'HeH⁺ dans la théorie

L'idée d'une détection possible d'HeH⁺ dans l'espace fut évoquée pour la première fois en 1978 par Dabrowski et Herzberg [76]. Après avoir calculé les niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels de l'état fondamental, ils montrèrent qu'il était possible de le former par association radiative. Parallèlement, il fut aussi montré qu'il serait difficile de le détecter en raison de la faiblesse de son abondance [77] et de la faible intensité de

ses raies d'émission dans les nébuleuses gazeuses [78].

En 1982, les différents mécanismes de formation et de destruction de HeH^+ au sein de plasmas furent recensés [79] et permirent de conclure à une formation possible de l'ion dans les nébuleuses planétaires ou les nuages denses moléculaires irradiés par des rayons X et/ou subissant des radiations UV extrêmes. Sa détection dans de telles conditions devrait être possible grâce à sa raie de rotation pure à $149,14 \mu\text{m}$ ($J=0-1$) et à ses raies ro-vibrationnelles à $3,364 \mu\text{m}$ et $3,608 \mu\text{m}$ ($v=1-0$ R(0) et P(2)). Selon une autre étude [80], les taux d'excitation par impact d'électrons montrent qu'en plus de la raie d'émission pour le niveau rotationnel $J=0-1$, il est possible d'observer une seconde raie ($J=2-1$), ce qui assurerait une plus grande fiabilité lors d'une éventuelle détection.

Une étude théorique menée en 2004 par Harris et al. montre qu' HeH^+ serait l'ion positif dominant de l'atmosphère des naines blanches riches en hélium [81] et ce pour un large panel de températures et de densités. Il serait d'ailleurs responsable de l'augmentation de l'opacité de ces dernières et leur permettrait de refroidir plus lentement.

En 2005 [82] des calculs d'opacité ainsi que des calculs du spectre de HeH^+ suggèrent que sa détection devrait être possible dans les étoiles froides d'hélium [83]. Des modèles chimiques récents tels que celui de Bovino et al. [84] prédisent aussi qu' HeH^+ devrait être la molécule la plus abondante de l'ère post-recombinaison et devrait pouvoir survivre et être observée à de faibles redshifts.

Récemment, une approche nouvelle a suggéré la présence d'un état métastable plutôt que celle de l'état fondamental [85] dans l'espace et a tenté d'expliquer l'absence d'observation par le fait que les raies caractéristiques de cet état sont différentes de celles de l'état fondamental. Cela ne s'est pas avéré concluant, l'abondance de cet état étant très largement inférieure à celle de l'état fondamental [86].

III.2 Dans la pratique observationnelle

Un des premiers essais d'observation fut mené par Moorhed et al. en 1988 [87] qui tentèrent de détecter l'ion au sein de la nébuleuse planétaire NGC 7027, réputée pour avoir l'une des étoiles centrales les plus chaudes connues [88, 89]. Cette caractéristique permettrait d'avoir un taux de formation de l'ion suffisant. De plus la densité électronique y étant élevée, chaque ion HeH^+ pourrait être excité par collisions, ce qui rendrait alors sa détection possible. Cela se révéla pourtant être un échec qui, selon une étude qui suivit [86], serait dû à une estimation incorrecte de la concentration de l'ion

III.3. LES DIFFÉRENTS MÉCANISMES DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DE L'ION HeH^+

dans la nébuleuse ainsi qu'à l'observation d'un mauvais volume de cette dernière. En effet Moorhed et al. utilisèrent un instrument avec une ouverture plus petite que la taille de la région ionisée, ce qui signifie que la plus grande partie de l'émission de HeH^+ , si l'ion était présent, devait se trouver à l'extérieur du volume observé.

En 1992, c'est dans la région de la supernova 1987 A qu'il fut tenté d'observer HeH^+ [90]. Cette étude affirmait « timidement » l'avoir détecté en plus de H_3^+ , mais cela resta de fait sans suite, la détection n'ayant pas été confirmée.

En 1997, lors d'une nouvelle tentative d'observation au sein de la nébuleuse NGC 7027 par Liu et al. [91], la raie d'émission rotationnelle $J=1-0$ semblait avoir été observée. Cela était sans compter sur la difficulté d'attribution de cette raie à $149,14 \mu\text{m}$ en raison de sa proximité avec deux raies de CH se trouvant à $149,09 \mu\text{m}$ et $149,39 \mu\text{m}$. La résolution spectrale du spectromètre LWS (*Long Wavelength Spectrometer*) de l'ISO (*Infrared Space Observatory*) n'étant pas suffisante pour séparer ces raies, il fut conclu que la raie devait plutôt être attribuée à la transition purement rotationnelle de CH : $^2\Pi_{3/2}(F_2)J = 3/2 - ^2\Pi_{1/2}(F_2)J = 1/2$.

Même espoir déçu pour une étude récente datant de 2011 [92] visant à la recherche de HeH^+ au sein de nuages denses se trouvant près de quasars, environnements dans lesquels la production de HeH^+ peut être amplifiée par des processus énergétiques locaux comme, entre autres, des excitations collisionnelles ou l'excitation par rayonnements X et UV intenses. La recherche fut menée près de l'un des quasars les plus lointains : SDSSJ114816.64+525150.3 ($z=6.4189$), mais ne fut concluante ni pour la détection de HeH^+ ni pour celle de CH.

III.3 Les différents mécanismes de formation et de destruction de l'ion HeH^+

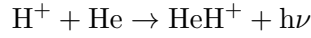
Comme nous l'avons indiqué précédemment, il existe différents mécanismes de formation et de destruction de HeH^+ [79] que nous allons répertorier ici.

III.3.1 Les mécanismes de formation

Associations radiatives

L'association radiative de HeH^+ peut se produire lors de l'approche de H^+ et de He sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de l'ion moléculaire HeH^+ ,

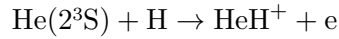
selon la réaction :



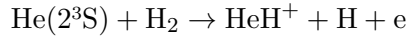
Une autre manière de le former par association radiative consiste en l'approche de He^+ et H sur la surface d'énergie potentielle de l'état excité $\text{A}^1\Sigma^+$, la stabilisation se faisant ensuite grâce à une transition UV de l'état électroniquement excité formé vers l'état fondamental.

Réactions d'ionisation

L'hélium dans son état métastable 2^3S a une longue durée de vie radiative ($\tau(2^3\text{S}) = 8,0.10^3 \text{ s}$ [93]). Il se forme par la recombinaison radiative des ions He^+ et d'électrons [94] et peut atteindre des concentrations suffisantes pour que les réactions de $\text{He}(2^3\text{S})$ avec H et H_2 soient des sources significatives de HeH^+ . La réaction d'ionisation associative donne alors :

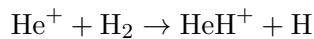


L'hélium dans cet état métastable peut aussi réagir avec l'hydrogène moléculaire par une réaction d'ionisation avec réarrangement, selon :

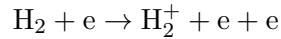


Réactions ion-molécule

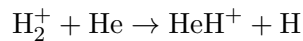
La réaction ion-molécule entre He^+ et H_2 est une réaction exothermique permettant de produire HeH^+ :



Une autre réaction est envisageable dans les nuages denses moléculaires. La proportion d'espèces ionisées y est basse et l'énergie cinétique de la plupart des photo-électrons permet des processus d'ionisation du type [95] :



qui sont alors suivis par la réaction :

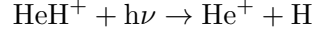


dont la surface de potentiel a été étudiée au niveau MRCI par Xu *et al.* [96].

III.3.2 Les mécanismes de destruction

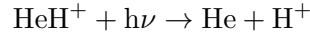
Photodissociations

En présence d'une source de radiation UV extrême, la photodissociation d' HeH^+ peut se produire suivant :



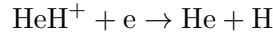
où l'absorption d'un photon entraîne le passage de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ vers l'état électroniquement excité $A^1\Sigma^+$.

La photodissociation est aussi possible par transition directe vers le continuum vibrationnel de l'état électronique fondamental, selon :

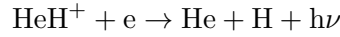


Recombinaisons

La recombinaison dissociative est un processus relativement peu efficace [97] :

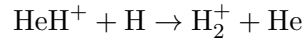
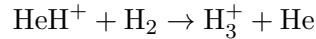


Par ailleurs, il existe un second processus de recombinaison radiative selon lequel :



Réactions ion-molécule

Pour terminer cet inventaire des mécanismes de destruction envisageables, il faut également mentionner les réactions ion-molécule selon lesquelles l'ion peut être détruit par H ou H_2 :



III.4 Les possibles raisons de la non-observation de HeH^+

Les raisons d'observer HeH^+ sont donc nombreuses. C'est un cation diatomique stable composé des 2 éléments les plus abondants de l'Univers et dont la signature spectrale est bien connue en laboratoire. Par ailleurs, d'après les études réalisées et les modèles proposés, il serait possible de l'observer dans une assez grande variété d'environnements : nuages denses moléculaires, nébuleuses planétaires, naines blanches riches en hélium, étoiles froides d'hélium, et ce même à de faibles redshifts. Pourtant

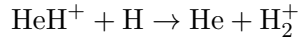
il n'y a toujours pas de confirmation de détection. De plus la liste des endroits où il n'a jamais été observé s'allonge et, désormais, son absence n'est plus un privilège du milieu interstellaire. En effet, il en va de même pour les atmosphères des planètes géantes ainsi que pour la ionosphère, les disques auroraux et la brume polaire de Jupiter où HeH^+ n'a jamais été détecté mais où H_3^+ est l'un des composés majoritaires [98].

Le fait qu' HeH^+ résiste à la détection implique que soit les mécanismes de production sont surestimés soit ceux de destruction sont sous-estimés. Exprimé de manière différente, cela signifie qu'il y a deux raisons possibles à la non-observation de HeH^+ dans le milieu interstellaire :

- sa formation est impossible en raison de trop grandes barrières d'activation ;
- il existe un mécanisme de destruction plus efficace que tous ceux de formation.

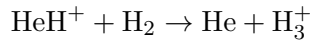
Etant donné que les processus de formation ont été largement étudiés (*cf.* III.1) et se sont révélés efficaces, nous avons choisi de nous pencher sur l'aspect destruction.

L'hydrogène étant l'élément le plus abondant de l'Univers il peut être considéré comme le destructeur le plus probable d' HeH^+ . Cet hydrogène existe sous deux formes (H et H_2) qui correspondent à des régions différentes du milieu interstellaire. Dans le cas de H , le chemin de destruction considéré comme principal a été proposé par Roberge et Dalgarno [79] et étudié par Bovino et al. [99]. Il s'est révélé efficace pour :



et justifie la non-observation d' HeH^+ dans les régions de type H I.

Nous nous sommes alors intéressés à un mécanisme de destruction alternatif par H_2 reposant également sur un processus de type ion-molécule dans le but d'expliquer la non-observation d' HeH^+ au sein de régions à dominante H_2 :



Il est à noter que ces deux scénarios sont légitimes dans la mesure où l'hydrogène neutre H est l'élément le plus abondant de l'Univers et H_2 la molécule la plus abondante. Cette réaction a fait l'objet de deux études un peu anciennes : par Funke, Preuss et Dierksen en 1967 [100] puis par Benson et McLaughlin en 1972 [101]. Mais dans les deux cas la surface de potentiel n'a été étudiée qu'au niveau SCF, ce que l'on peut considérer comme insuffisant pour traiter ce problème délicat.

III.4.1 Etude préliminaire du complexe $[\text{HeH}_3]^+$

La réaction $\text{HeH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{He} + \text{H}_3^+$ passe par la formation du complexe $[\text{HeH}_3]^+$:



Ce complexe joue un rôle primordial dans ce processus et l'étude de cette réaction correspond en fait à l'étude de la surface d'énergie potentielle du complexe $[\text{HeH}_3]^+$.

Plusieurs études se sont déjà intéressées à la stabilité et à la géométrie de ce complexe, mais aucune n'a été concluante. Nous les présentons ici par ordre chronologique.

En 1967, Funke et al. [100], outre l'étude de la surface de potentiel de la réaction, ont réalisé la première étude géométrique du complexe. Leurs résultats montrent que H_2 vient se placer préférentiellement le long de l'axe internucléaire d' HeH^+ pour de grandes valeurs de la distance entre les deux fragments, alors que pour de petites valeurs, H_2 se place préférentiellement de manière perpendiculaire à l'axe (H,He) donnant alors une symétrie de type (C_{2v}).

En 1969, Poshusta et al. [102] prédisent la stabilité du complexe sous une forme C_{2v} grâce un calcul Valence Bond d'Interaction de Configurations et l'utilisation d'une base minimale. Leur calculs estiment à 0,04 eV l'énergie de liaison du complexe par rapport à $\text{He} + \text{H}_3^+$.

En 1972, Benson et McLaughlin [101] reprennent l'étude de la surface de potentiel de la réaction et réalisent quelques calculs CI ponctuels qui conduisent à la conclusion opposée, à savoir la non-stabilité de HeH_3^+ .

Une nouvelle étude réalisée par Poshusta et al. en 1973 [103] montre l'importance de l'utilisation de méthodes *ab initio* de haut niveau pour déterminer de façon fiable la stabilité du complexe en raison de sa très faible énergie de liaison. Selon eux, le complexe devrait être stable puisque l'ion isoélectronique H_5^+ et l'analogue ionique ArH_3^+ sont stables expérimentalement. Les calculs qu'ils réalisent se veulent plus précis que les précédents et utilisent dans ce but une base d'orbitales gaussiennes polarisées et 4 fonctions d'ondes VBCI différentes. Les résultats obtenus prédisent la stabilité du complexe sous sa forme C_{2v} avec une stabilisation de 0,029 eV par rapport aux produits de dissociation He et H_3^+ . Les auteurs concluent cependant qu'il n'est pas possible de statuer définitivement sur la stabilité du complexe car la précision des calculs n'est pas encore suffisante, l'énergie de liaison fluctuant dans un intervalle de 0,004 eV.

Enfin, en 1983, Raynor et Herschbach [104] réalisent un calcul SDCl du complexe en utilisant une base d'orbitales de Slater flottantes et sphériques (FSSO) où seules des orbitales de type s sont utilisées. Ils déduisent de leurs calculs que le complexe devrait être stable mais avec une faible énergie de liaison (0,04 eV) par rapport aux produits He et H_3^+ . Selon eux, la géométrie la plus stable correspond à une géométrie C_{2v} .

Les résultats des études précédentes n'étant pas assez précis ou parfois même contradictoires les uns par rapport aux autres démontrent la nécessité de calculs de haut niveau pour pouvoir conclure quant à la stabilité ou non du complexe.

Nous avons donc réalisé une étude de ce dernier avec un haut niveau de précision.

Les calculs exposés par la suite ont tous été réalisés au moyen du programme MOL-CAS [105].

III.4.1.1 Etude de la géométrie du complexe $[\text{HeH}_3]^+$

Une étude préliminaire de la géométrie du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ a été nécessaire en cherchant dans un premier temps la position la plus favorable de l'atome d'hélium par rapport au cycle H_3^+ afin de déterminer sa géométrie la plus stable.

Les géométries possibles pour ce complexe sont deux géométries de symétrie C_{2v} et une géométrie de symétrie C_{3v} (figure III.1). La première géométrie C_{2v} correspond à une structure pour laquelle l'atome d'hélium est relié à un des hydrogènes du cycle H_3^+ alors que la seconde géométrie C_{2v} correspond à une forme pour laquelle il y a une liaison entre l'atome d'hélium et le centre d'une liaison H-H du cycle H_3^+ . La dernière géométrie, la forme C_{3v} , est une géométrie pour laquelle l'hélium se trouve au-dessus du cycle H_3^+ . Les valeurs d'énergies et de distances ont été obtenues au niveau CASPT2 [106] (espace de valence) après optimisation et sont résumées dans le tableau III.1.

Rappelons ici que l'approche CASPT2 est un calcul à deux étapes. Lors de la première étape, un calcul d'espace actif complet (CAS) est réalisé pour lequel toutes les configurations électroniques possibles qui satisfont aux conditions de spin et de symétrie imposées sont prises en compte. Cette première étape permet d'inclure la partie de la corrélation importante chimiquement (corrélation non-dynamique). La seconde étape consiste en un traitement perturbatif à l'ordre 2 (PT2) de la fonction d'onde CAS calculée lors de l'étape 1 (corrélation dynamique). Cette étape permet de récupérer la majeure partie de l'énergie de corrélation manquante après l'étape 1. Ce sont ces spécificités qui confèrent à ce type de calcul son haut niveau de précision. Dans les calculs reportés par la suite, l'espace CAS considéré est l'espace de valence moléculaire.

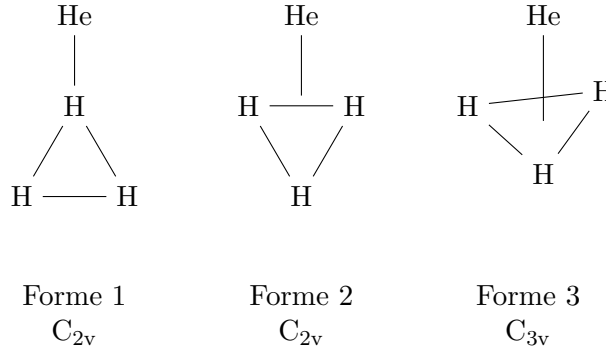


Figure III.1 – Géométries possibles du complexe $[\text{HeH}_3]^+$

CASPT2/ANO-L-VQZP			
	C_{2v} Forme 1	C_{2v} Forme 2	C_{3v} Forme 3
Energie (ua)	-4,23901	-4,23837	-4,23806
Distance He-H (Å)	1,789	2,213	2,509
Distance $(\text{H} - \text{H})_{\text{H}_3^+}$ (Å)	0,874	0,873	0,874

Tableau III.1 – Energies et distances obtenues pour les différentes géométries du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP. Pour le cycle H_3^+ c'est une moyenne des 3 distances H-H qui est reportée et notée $(\text{H} - \text{H})_{\text{H}_3^+}$.

CASPT2/ANO-L-VQZP		
	HeH^+	H_3^+
Energie (ua)	-2,97418	-1,34089
Distance He-H (Å)	0,776	-
Distance $(\text{H} - \text{H})_{\text{H}_3^+}$ (Å)	-	0,873

Tableau III.2 – Energies et distances obtenues pour HeH^+ et H_3^+ isolés, au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP. La distance $(\text{H} - \text{H})_{\text{H}_3^+}$ correspond à la distance H-H au sein du cycle H_3^+ .

Ces valeurs montrent que la géométrie de plus basse énergie, donc la plus stable, est, comme dans les études précédentes, la géométrie C_{2v} pour laquelle l'atome d'hélium est directement relié à un hydrogène du cycle H_3^+ . A titre de comparaison structurelle, les valeurs pour HeH^+ et H_3^+ isolés ont aussi été calculées (*cf.* tableau III.2) et montrent, qu'au sein du complexe sous sa forme C_{2v} , le cycle H_3^+ n'est que très faiblement déformé alors que la liaison He-H est considérablement plus longue que celle obtenue pour HeH^+ isolé. Ceci nous permet d'affirmer que le complexe formé correspond à He en interaction faible avec un fragment H_3^+ légèrement déformé : il n'y a pas de transfert d'hydrogène d' H_3^+ vers He, ce qui est confirmé par une analyse topologique de la fonction ELF pour laquelle aucun bassin de liaison n'apparaît entre les 2 fragments He et H_3^+ (figure III.2).

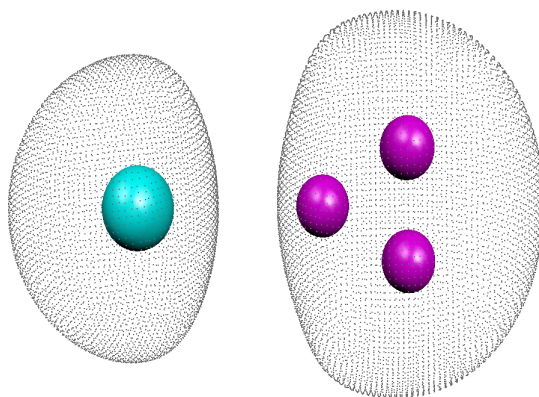


Figure III.2 – Projection 2D des domaines de localisation de la fonction ELF pour le complexe $[\text{HeH}_3]^+$ (visualisation des bassins pour $\text{ELF} = 0.85$).

III.4.2 Réseau de réactions autour du complexe $[\text{HeH}_3]^+$

Une fois la géométrie du complexe déterminée et sachant qu'il est possible de former les composés moléculaires contenant He et chargés positivement suivants : HeH^+ et $[\text{HeH}_2]^+$ [102], le réseau de réactions représentant toutes les fragmentations possibles du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ a été modélisé (figure III.3).

Le tableau III.3 répertorie les énergies des différentes espèces intervenant lors du calcul du réseau de réactions. Pour chaque espèce, le calcul CASPT2 a été réalisé en considérant l'espace de valence comme espace actif.

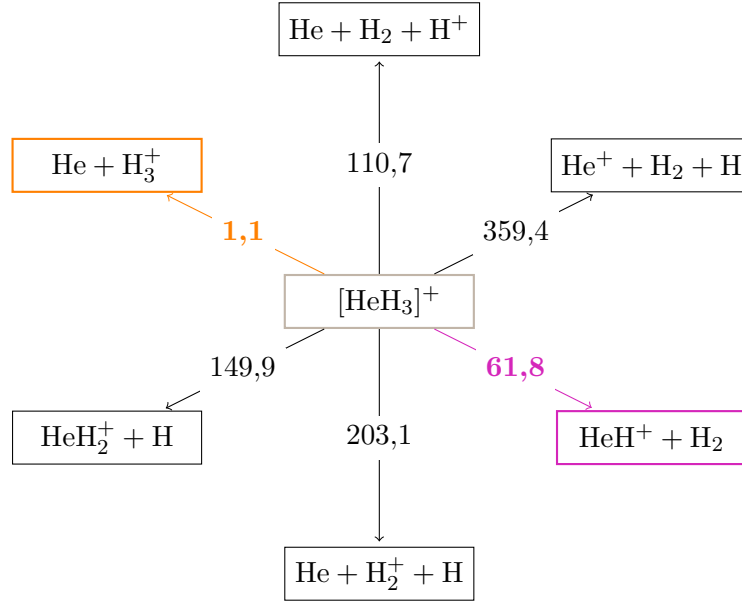


Figure III.3 – Réseau de réactions autour du complexe $[\text{HeH}_3]^+$. Les énergies sont obtenues au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP et sont données en kcal.mol⁻¹.

CASPT2/ANO-L-VQZP		
	E (ua)	E (kcal.mol ⁻¹)
HeH^+	-2,97418	-1866,29516
H_2	-1,16631	-731,86251
$[\text{HeH}_3]^+$	-4,23901	-2659,97683
H_3^+	-1,34089	-841,40647
He	-2,89634	-1817,45371
H_2^+	-1,16631	-731,86251
He^+	-1,99990	-1254,94001
H	-0,49997	-313,73294
$[\text{HeH}_2]^+$	-3,50010	-2196,31444

Tableau III.3 – Énergies des espèces issues des différentes fragmentations possibles du complexe $[\text{HeH}_3]^+$. Les énergies sont obtenues au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP en utilisant l'espace de valence (atomique ou moléculaire) comme espace actif.

Il est ainsi mis en évidence qu'en plus des raisons environnementales intrinsèques au MIS qui expliquent la prise en compte de cette réaction, l'étude spécifique du mécanisme de destruction $\text{HeH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{He} + \text{H}_3^+$ se justifie par le fait qu'il est aussi celui qui requiert le minimum d'énergie : ceci correspond au chemin de réaction mis en évidence en couleur sur l'étoile des possibles (figure III.3).

III.4.3 Etude du profil énergétique de la réaction

Une étude du profil énergétique de la réaction :



a donc été réalisée dans le but de déterminer si cette destruction est efficace ou non (*cf.* figure III.4).

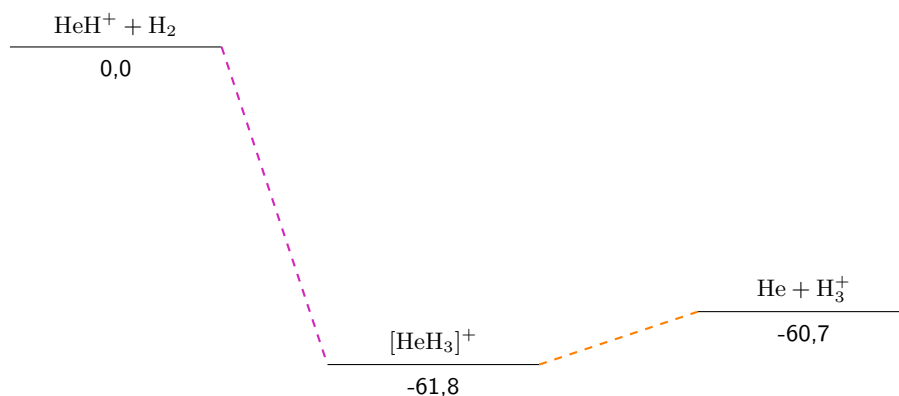


Figure III.4 – Profil énergétique de la réaction $\text{HeH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow [\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_3^+$, calculé au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP. L'espace actif considéré est l'espace de valence, atomique ou moléculaire. Les énergies sont données en kcal.mol⁻¹.

Cette réaction, comme l'indique le profil énergétique, est fortement exothermique et $[\text{HeH}_3]^+$ qui correspond au minimum d'énergie semble en être la structure la plus stable. Ceci laisse donc penser qu'il est possible d'observer l'hélium au sein d'un édifice moléculaire sous la forme du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ stable plutôt que sous la forme de l'ion HeH^+ . Toutefois, la différence d'énergies entre ce complexe et la voie de sortie *i.e.* $\text{He} + \text{H}_3^+$ reste faible (1,1 kcal.mol⁻¹), ce qui met en doute sa stabilité non de manière intrinsèque mais dans le contexte de cette réaction très exothermique. En effet, le puits de potentiel semble trop peu profond pour permettre une re-distribution par dissipation vibrationnelle de l'énergie libérée lors de la formation. L'énergie serait donc évacuée sous forme d'énergie cinétique par dissociation du complexe en deux fragments He et H_3^+ , aucune barrière d'énergie ne venant s'y opposer.

Ainsi avec la confirmation de la stabilité intrinsèque de ce complexe, la question de la recherche de HeH^+ pourrait être reformulée de la manière suivante : ne faudrait-il pas mieux chercher $[\text{HeH}_3]^+$ formé par la réaction inverse d'association radiative de He et H_3^+ ou de HeH^+ et H_2 au sein du milieu interstellaire plutôt qu' HeH^+ ? Même si, à notre connaissance, $[\text{HeH}_3]^+$ n'a jamais été détecté dans l'espace et n'a pas fait l'objet d'études en laboratoire.

Des calculs plus complets que ce seul profil énergétique sont donc nécessaires afin de conclure quant à l'état final de cette réaction et savoir si elle aboutit effectivement à la formation du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ ou à la dissociation en $\text{He} + \text{H}_3^+$.

Etudier le chemin réactionnel de cette réaction revient ainsi à étudier 2 surfaces de potentiel :

- celle de la réaction $[\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}_2$ (en violet sur le profil énergétique III.4) et correspondant à l'inverse de la réaction de formation du complexe ;
- celle de la réaction $[\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_3^+$ (en orange sur le profil énergétique III.4) et correspondant à la dissociation du complexe.

Ces études sont équivalentes, dans le premier cas à réaliser un scan de la distance d_2 , et dans le second cas à réaliser un scan de la distance d_1 , si l'on fait l'hypothèse que l'on reste en symétrie C_{2v} (cf. figure III.5).

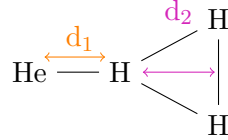


Figure III.5 – Paramètres géométriques d_1 et d_2 au sein du complexe $[\text{HeH}_3]^+$.

III.4.4 Détermination des surfaces de potentiel

Le calcul des surfaces de potentiel selon les distances d_1 et d_2 (cf. figure III.5) a été réalisé au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP.

Le scan de la distance d_1 permet d'étudier la surface de potentiel de la réaction $[\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_3^+$ (figure III.6). La distance d_1 est prise entre une valeur de 0,77 Å et une valeur de 5 Å afin de couvrir la zone d'énergie allant du mur répulsif en passant par les interactions attractives jusqu'à la dissociation des deux fragments à longue distance.

Le scan de la distance d_2 permet d'étudier la surface de potentiel de la réaction $[\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}_2$ (figure III.7). La distance d_2 varie ici entre une valeur de 0,25 Å et une valeur de 5 Å pour les mêmes raisons que celles énoncées précédemment.

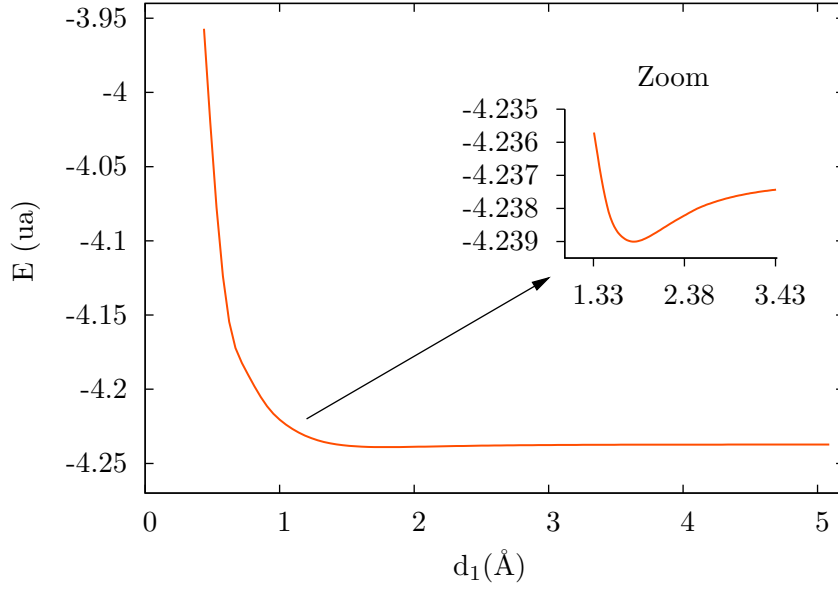


Figure III.6 – Courbe d'énergie potentielle relaxée de la réaction $[\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_3^+$.

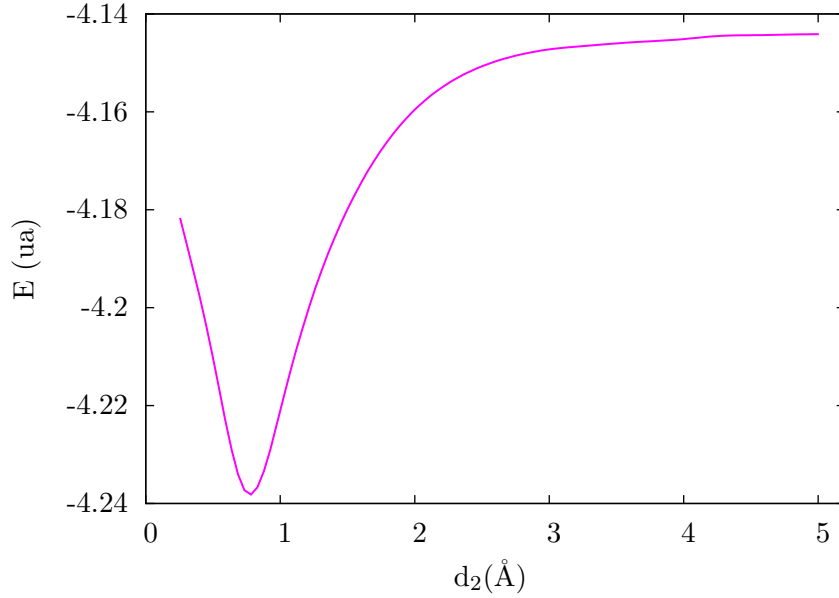


Figure III.7 – Courbe d'énergie potentielle relaxée de la réaction $[\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}_2$.

Comme indiqué par le profil énergétique (figure III.4), le puits de potentiel est très peu profond dans le cas de d_1 ($D_e \simeq -1,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et beaucoup plus profond dans le cas de d_2 ($D_e \simeq -61,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Un scan au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP a également été réalisé en calculant plusieurs états pour chaque symétrie, dans le cas de d_1 (figure III.8) et dans le cas de d_2 (figure III.9).

Dans les deux cas, les courbes obtenues mettent en évidence le fait que l'état fondamental est beaucoup plus bas en énergie que les états excités. Un calcul *state-averaged* ne sera donc pas nécessaire par la suite.

On ne note par ailleurs aucun croisement évité sur la courbe du fondamental, ce qui montre qu'il n'existe aucune autre voie de dissociation du complexe dans cet état qu'il aurait été nécessaire de prendre en compte par la suite.

On constate également que la réaction inverse $\text{He} + \text{H}_3^+$ ne rencontre aucune barrière à la formation du complexe, ce qui laisse penser que le complexe $[\text{HeH}_3]^+$ peut effectivement se former et qu'il n'existe apparemment pas de nouvelle voie de dissociation. Cette remarque confirme la validité de la figure III.4.

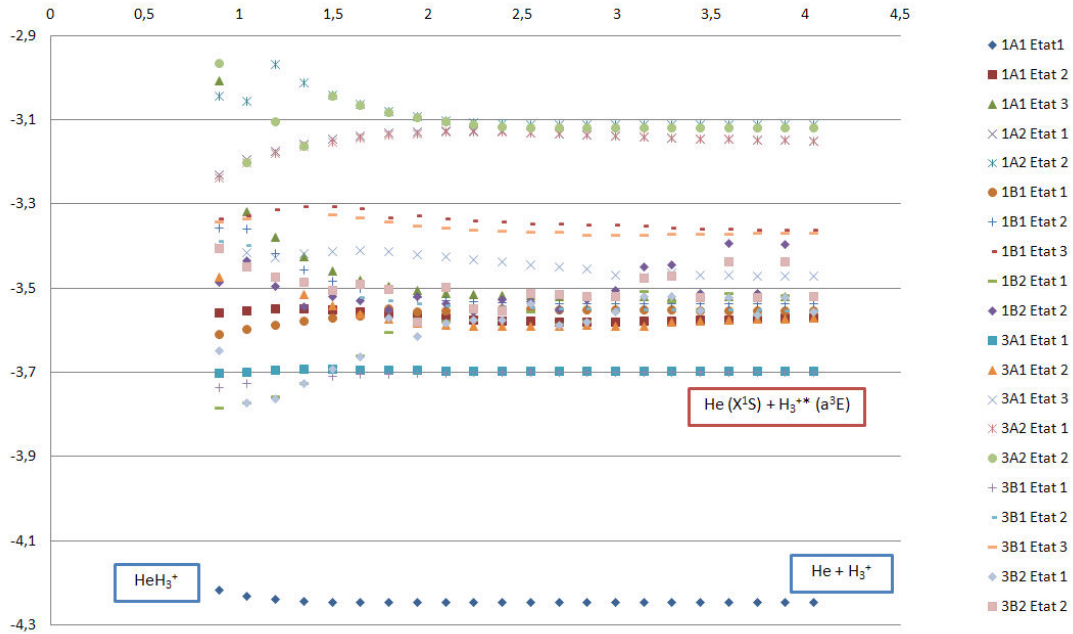


Figure III.8 – Calculs CASPT2/ANO-L-VQZP pour différents états électroniques. Les énergies sont données en ua et les distances en Å.

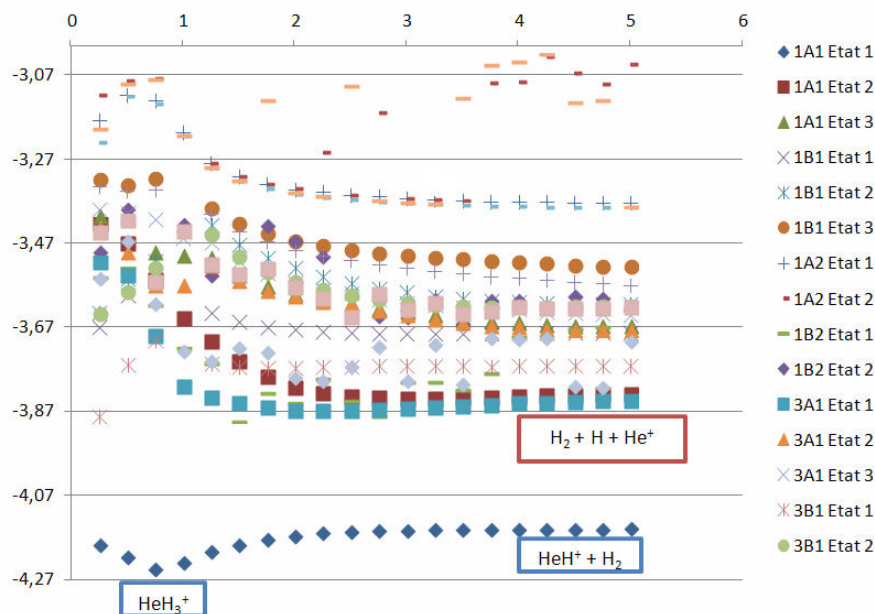


Figure III.9 – Calculs CASPT2/ANO-L-VQZP pour différents états électroniques. Les énergies sont données en ua et les distances en Å.

III.4.5 Validation et choix de l'espace actif

Pour s'assurer de la validité des espaces actifs considérés jusqu'ici, des calculs prenant en compte différents espaces actifs pour la géométrie C_{2v} du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ ont été réalisés dans le cas de la distance d_2 :

- le premier espace actif (3 1 0 0) comprend les 4 orbitales du complexe dans la représentation en base minimale (espace de valence au sens chimique) ;
- le second espace actif (5 2 0 1) comprend les 4 orbitales du 1er espace actif auquel on a ajouté les orbitales 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z de l'hélium ;
- le troisième espace actif (10 6 1 3) comprend toutes les orbitales du second espace actif auquel on a ajouté les orbitales 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z des trois atomes d'hydrogène.

Pour chacun de ces 3 espaces, les 4 électrons que contient le complexe sont ensuite distribués de toutes les manières possibles au sein des orbitales prises en compte, avec la seule contrainte de définir un état singulet de symétrie A_1 (tableau III.4).

La figure III.10 montre que les meilleurs résultats du point de vue énergétique sont obtenus pour l'espace actif de plus grande taille *i.e.* l'espace actif n° 3. C'est donc cet espace qui sera retenu pour réaliser la suite des calculs. Cependant l'espace n° 1 considéré jusqu'ici donne des résultats corrects.

	He	H
Espace actif n ° 1	1s	1s 1s 1s
Espace actif n ° 2	1s 2s 2p _x 2p _y 2p _z	1s 1s 1s
Espace actif n ° 3	1s 2s 2p _x 2p _y 2p _z	3 × (1s 2s 2p _x 2p _y 2p _z)

Tableau III.4 – Définition des espaces actifs pour $[\text{HeH}_3]^+$.

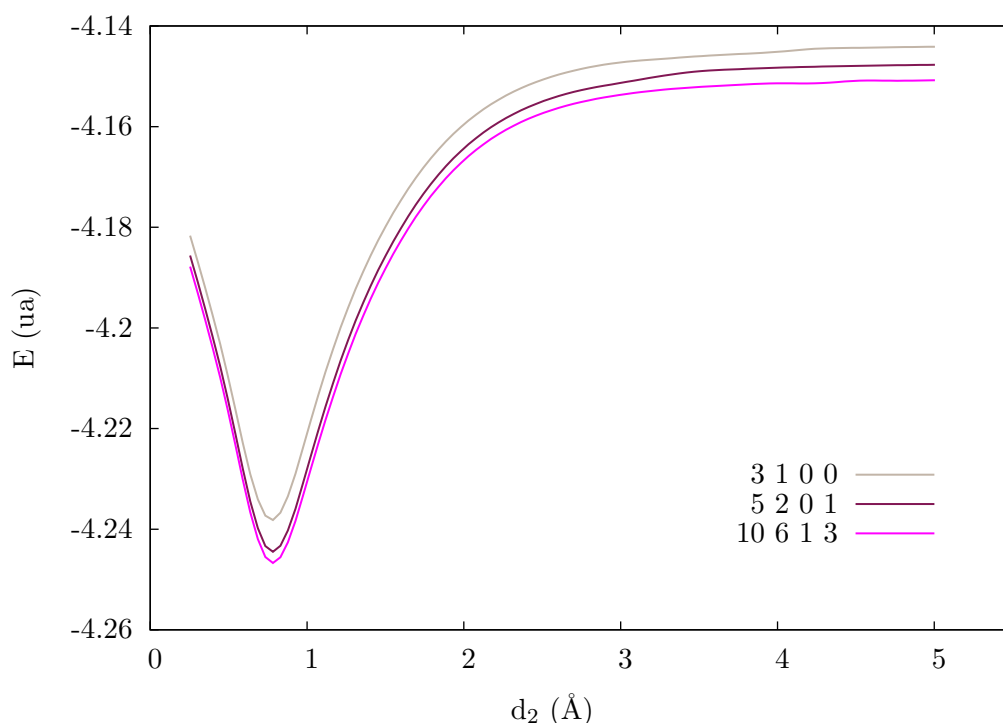


Figure III.10 – Courbes d'énergie potentielle relaxées de la réaction $[\text{HeH}_3]^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}_2$ $^1\text{A}_1$ pour différents espaces actifs, calculées au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP.

III.4.6 Une raison possible à l'absence de détection

Une fois la géométrie du complexe déterminée, la méthode et l'espace actif choisis, l'hypersurface de potentiel donnant l'énergie en fonction de d_1 et d_2 a pu être modélisée. Les énergies du complexe $[\text{He} - \text{H} - \text{H}_2]^+$ de symétrie C_{2v} (figure III.11) ont été calculées sur une grille constituée d'environ 2000 configurations définies en terme de la distance

d_1 entre He et H et de la distance d_2 entre H et le milieu de H_2 , les valeurs de d_1 et d_2 étant prises de 0,77 Å jusqu'à 5 Å et de 0,75 Å jusqu'à 5 Å respectivement. Un pas de 0,1 Å a été choisi.

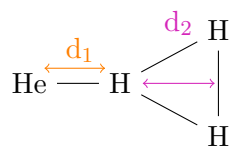


Figure III.11 – Paramètres géométriques d_1 et d_2 au sein du complexe $[\text{HeH}_3]^+$.

Le calcul de l'hypersurface de potentiel a été réalisé au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP, en utilisant l'espace actif $n^\circ 3$.

L'hypersurface de potentiel relaxée résultante est présentée sur la figure III.12.

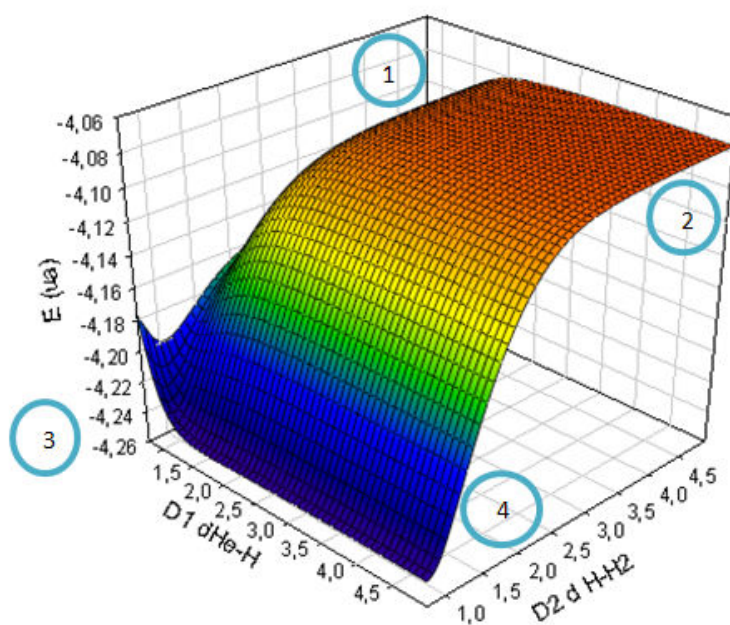


Figure III.12 – Hypersurface de potentiel X^1A_1 pour la réaction $\text{HeH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{He}$.

Différentes zones peuvent être définies sur cette hypersurface :

- la zone 1 où $[\text{He} - \text{H} - \text{H}_2]^+$ se trouve sous la forme $\text{HeH}^+ + \text{H}_2$;
- la zone 2 où $[\text{He} - \text{H} - \text{H}_2]^+$ se trouve sous la forme $\text{He}^+ + \text{H} + \text{H}_2$;
- la zone 3 où $[\text{He} - \text{H} - \text{H}_2]^+$ se trouve sous la forme $[\text{HeH}_3]^+$;
- la zone 4 où $[\text{He} - \text{H} - \text{H}_2]^+$ se trouve sous la forme $\text{He} + \text{H}_3^+$.

Cette surface illustre de manière claire que la réaction est dissociative et mène à la formation de $\text{He} + \text{H}_3^+$ sans aucune barrière d'activation. En effet, la voie d'entrée que nous avons considérée, à savoir $\text{HeH}^+ + \text{H}_2$, correspond à la zone 1 : il est visible qu'un départ depuis cette zone est suivi d'une descente vers les zones 3 puis 4 qui sont toutes deux plus basses en énergie. A son arrivée dans la zone 4 le système se trouve alors sous la forme $\text{He} + \text{H}_3^+$.

Il peut donc être conclu que HeH^+ ne peut survivre en présence de H_2 et est détruit pour donner He et H_3^+ . Ce qui permet de fournir une explication à la non-observation d' HeH^+ dans les régions à dominante H_2 du milieu interstellaire.

Ce résultat ne permet cependant pas de conclure quant à l'observation possible ou non du complexe $[\text{HeH}_3]^+$. L'étape suivante consiste donc à étudier la possibilité, à partir de ces produits de dissociation, de former le complexe $[\text{HeH}_3]^+$ par association radiative voire même à partir des réactifs. Ces calculs ont été réalisés en collaboration avec Marie-Christine Bacchus de l'Institut Lumière Matière de Lyon.

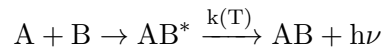
III.5 Calculs d'association radiative

Considérons la réaction d'association radiative suivante :



Lors de cette réaction, la collision des 2 espèces A et B entraîne la création d'une espèce AB^* dont nous considérons qu'elle n'est que vibrationnellement excitée. C'est ensuite à partir des désexcitations successives de cette espèce AB^* sur les niveaux ro-vibrationnels de son état électronique fondamental qu'est obtenue l'espèce AB.

Le processus d'association radiative est caractérisé par cette dernière étape et par la constante de vitesse qui lui est associée, la formation de l'espèce sous sa forme excitée étant considérée comme une étape rapide. Cette constante, notée $k(T)$, correspond donc à :



Ainsi, plus la valeur de la constante de vitesse sera élevée et plus le processus sera efficace ; au contraire, plus elle sera faible et moins le processus aura de chance de se produire, la relaxation procédant alors d'une autre voie (redissociation, par exemple).

Une digression théorique est nécessaire ici dans le but de présenter la façon d'obtenir l'ex-

pression de $k(T)$, en admettant qu'aucun état électroniquement excité n'intervient dans le mécanisme de relaxation et que seules les transitions entre les niveaux du continuum et/ou les niveaux ro-vibrationnels de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental sont considérés.

III.5.1 Approche semi-classique

Dans l'approche semi-classique [107, 108], seuls les niveaux ro-vibrationnels de l'état fondamental de l'espèce AB sont pris en compte. Dans le cas où A et B sont deux atomes et si l'on considère la probabilité de transition spontanée $A(r)$ sur la courbe de potentiel étudiée, alors la section efficace peut s'écrire :

$$\sigma(v) = 2\pi \int_0^\infty b \, db \int_0^\infty g A(r) \, dt$$

où v est la vitesse de collision dont dépend le paramètre d'impact b , r est la distance internucléaire, $A(r)$ le coefficient d'Einstein qui définit la « cascade » sur les niveaux ro-vibrationnels de façon à ce que le système se relaxe et g le nombre d'états qui correspondent à la même limite de dissociation.

Selon les lois classiques du mouvement :

$$dt = dr \left(v^2 - \frac{b^2 v^2}{r^2} - \frac{2U(r)}{\mu} \right)^{-1/2}$$

avec : $U(r)$, la fonction d'énergie potentielle 1D relative à la réaction : $A + B \rightarrow AB$
 μ , la masse réduite du système (A,B)

L'expression de la section efficace devient alors :

$$\sigma(v) = 2\pi g \int_0^\infty b \, db \int_{r_c}^\infty A(r) \left[v^2 \left(1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2U(r)}{v^2 \mu} \right) \right]^{-1/2} dr$$

où r_c est la distance de plus courte approche¹.

Cette section efficace peut alors s'exprimer en fonction de l'énergie de collision, reliée à la vitesse par la relation :

$$E = \frac{1}{2} \mu v^2$$

1. Dans un modèle simple de sphères dures, r_c est la somme des rayons de A et de B.

ce qui conduit à :

$$\sigma(E) = 2\pi g \left(\frac{\mu}{2E} \right)^{1/2} \int_0^\infty b \, db \int_{r_c}^\infty A(r) \times \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E} \right]^{-1/2} dr$$

où le coefficient d'Einstein s'exprime de la manière suivante :

$$A(r)_{v'J',v''J''} = \frac{64 \pi^4}{3h} \frac{c}{4\pi\epsilon_0} \frac{\nu}{2\pi} |\langle v'J' | D(r) | v''J'' \rangle|^2$$

et fait intervenir le moment dipolaire $D(r)$ du système AB.

La constante de vitesse est alors obtenue en moyennant cette section efficace et en considérant une distribution de Maxwell pour les vitesses :

$$k(T) = \langle \sigma(E) v \rangle$$

on obtient ainsi :

$$k(T) = \left(\frac{8}{\pi\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty E \sigma(E) e^{-E/k_B T} dE$$

où k_B est la constante de Boltzman.

III.5.2 Approche quantique

L'approche semi-classique ne prend en compte que les niveaux ro-vibrationnels liés mais peut être étendue en incluant les niveaux du continuum vibrationnel, ce qui constitue l'approche quantique.

Dans cette approche [109, 110], la section efficace est donnée par l'expression :

$$\sigma(E) = \sum_J \sigma_J(E)$$

où

$$\sigma_J(E) = \sum_{v'J'} \frac{64 \pi^5}{3} \frac{g}{c^3} \frac{1}{2\mu E} \nu_{E,v'J'}^3 S_{JJ'} M_{EJ,v'J'}^2$$

avec μ , la masse réduite du système ;

$\nu_{E,v'J'}$, la fréquence du photon émis ;

$S_{JJ'}$, le facteur de Hönl-London ;

$M_{EJ,v'J'}^2$, l'élément de matrice de transition entre les états liés et ceux du continuum.

La fréquence du photon émis correspond à la différence d'énergie entre le niveau du continuum d'énergie E et les états ro-vibrationnels liés :

$$\Delta E = h\nu_{v'J'} = E - E_{v'J'}$$

Le facteur de Hönl-London, lorsque l'on tient compte des règles de sélection, se réduit à :

$$S_{JJ'} = JM_{EJ,V'(J-1)}^2 + (J+1)M_{EJ,V'(J+1)}^2$$

Quant à l'élément de matrice $M_{EJ,v'J'}^2$, il a pour expression :

$$M_{EJ,v'J'}^2 = \int_0^\infty f_{EJ}(r)D(r)\Phi_{v'J'}(r)dr$$

où $f_{EJ}(r)$ représente la fonction d'onde d'énergie E et de moment rotationnel angulaire J et où $\Phi_{v'J'}(r)$ représente la fonction d'onde de niveau vibrationnel v' et rotationnel J' .

De même que dans le cas d'un calcul semi-classique, la constante de vitesse est donnée par :

$$k(T) = \langle \sigma(E)v \rangle$$

ce qui conduit à l'expression :

$$k(T) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty E \sigma(E) e^{-E/k_B T} dE$$

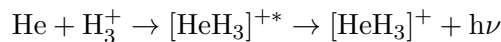
Ces deux approches vont être utilisées dans le cas de notre système.

Il a été montré que l'approche quantique donne de bon résultats dans le cas de molécules diatomiques, elle a en particulier été utilisée lors de l'étude de la formation de la molécule primordiale LiH [111, 112]. Cette méthode peut aussi être utilisée pour des systèmes plus complexes impliquant la formation d'espèces polyatomiques. En effet, appliquée à l'étude du processus d'association radiative : $\text{CH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_5^+ + h\nu$ [113], elle a donné un accord très satisfaisant entre les résultats théoriques et les valeurs expérimentales [114].

III.5.3 Calculs d'association radiative selon d_1

III.5.3.1 Approche semi-classique

Etudier la réaction d'association radiative selon la distance d_1 revient à étudier le processus :



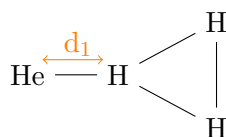


Figure III.13 – Définition de la distance d_1 au sein du complexe $[\text{HeH}_3]^+$

Comme nous l'avons vu, cette approche ne permet qu'un traitement mono-dimensionnel et revient donc à traiter le système comme une pseudo-diatomique, avec d'un côté He et de l'autre H_3^+ , fragment qui sera alors considéré comme un pseudo-atome.

La courbe de potentiel utilisée pour réaliser le calculs des constantes de vitesse a été calculée dans la partie III.4.4 au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP (*cf.* III.14). La puits de potentiel de cette courbe est très peu profond (énergie de dissociation, $D_e \simeq 1,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le calcul (programme Level 7 [115]) révèle en effet l'existence de 4 niveaux vibrationnels seulement ($v = 0 \rightarrow 3$) et un maximum de 11 niveaux rotationnels pour le niveau vibrationnel $v=0$.

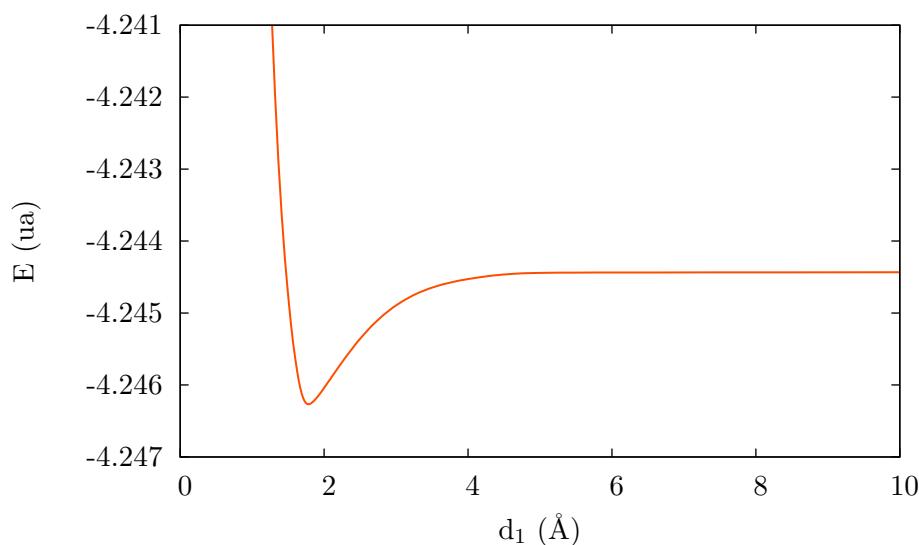


Figure III.14 – Surface de potentiel relaxée calculée en fonction de la coordonnée réactionnelle d_1 .

Les valeurs obtenues lors du calcul des constantes de vitesses sont données dans le tableau III.5 pour des températures allant de 10 K à 10 000 K.

Ces valeurs sont très faibles, allant de $10^{-26} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 10 K jusqu'à $10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 10 000 K. Pourtant avant de conclure définitivement quant à l'efficacité de ce processus ou non, le calcul a également été réalisé au niveau quantique.

T (K)	k ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
10	$4,7 \times 10^{-26}$
20	$6,6 \times 10^{-26}$
30	$8,0 \times 10^{-26}$
40	$9,3 \times 10^{-26}$
50	$1,0 \times 10^{-25}$
60	$1,1 \times 10^{-25}$
70	$1,2 \times 10^{-25}$
80	$1,3 \times 10^{-25}$
90	$1,4 \times 10^{-25}$
100	$1,5 \times 10^{-25}$
150	$1,8 \times 10^{-25}$
200	$2,1 \times 10^{-25}$
300	$2,6 \times 10^{-25}$
400	$3,0 \times 10^{-25}$
500	$3,3 \times 10^{-25}$
1000	$3,8 \times 10^{-25}$
5000	$1,1 \times 10^{-24}$
10000	$1,5 \times 10^{-24}$

Tableau III.5 – Constantes d’association radiative du système $[\text{HeH}_3]^+$ ($g=1$) selon la coordonnée d_1 : calcul semi-classique.

III.5.3.2 Calculs quantiques

Les calculs d’association radiative quantiques ont été réalisés en considérant la distance d_1 comme coordonnée réactionnelle. Les valeurs obtenues pour la constante de vitesse ont été calculées au moyen d’un programme de résolution de l’équation de Schrödinger à une dimension par la méthode Numerov. Répertoriées dans le tableau III.6, elles montrent que les résultats sont en accord avec ceux obtenus grâce à l’approche semi-classique, en donnant toutefois des valeurs plus élevées de la constante de vitesse. Bien que l’approche semi-classique donne de bons résultats, elle reste très simplifiée puisqu’elle ne tient compte que des niveaux ro-vibrationnels liés. Par la suite nous privilégions donc l’approche quantique.

En plus du calcul de la constante de vitesse, il est intéressant de regarder l’évolution de la section efficace (figure III.15) en fonction de l’énergie. Ceci permet de montrer que la section efficace voit sa valeur diminuer lorsque l’énergie de collision augmente. Il faut donc se placer à une valeur d’énergie de collision très faible, de l’ordre du meV, pour avoir une valeur maximum de la section efficace et donc de la constante de vitesse.

T (K)	k (cm ³ s ⁻¹)
10	$1,17 \times 10^{-23}$
20	$1,20 \times 10^{-23}$
30	$1,13 \times 10^{-23}$
40	$1,04 \times 10^{-23}$
50	$9,62 \times 10^{-24}$
60	$8,85 \times 10^{-24}$
70	$8,14 \times 10^{-24}$
80	$7,49 \times 10^{-24}$
90	$6,90 \times 10^{-24}$
100	$6,38 \times 10^{-24}$
150	$4,45 \times 10^{-24}$
200	$3,28 \times 10^{-24}$
300	$2,03 \times 10^{-24}$
400	$1,41 \times 10^{-24}$
500	$1,04 \times 10^{-24}$
1000	$3,97 \times 10^{-25}$
5000	$3,76 \times 10^{-26}$
10000	$1,34 \times 10^{-26}$

Tableau III.6 – Constantes d'association radiative du système $[\text{HeH}_3]^+$ ($g=1$) selon la coordonnée d_1 : calcul quantique.

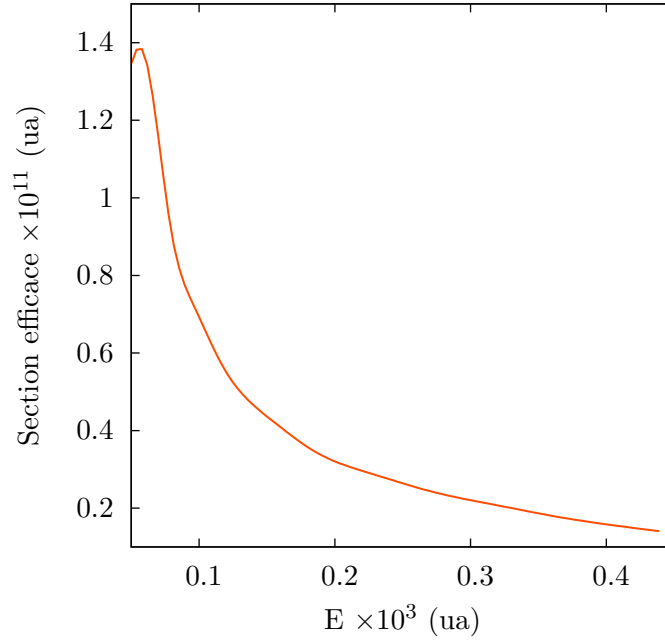
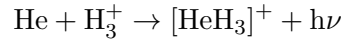


Figure III.15 – Section efficace pour la coordonnée réactionnelle d_1 : calcul quantique.

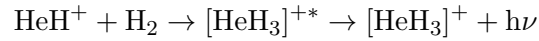
En conclusion, les valeurs de section efficace ainsi que celles des constantes de vitesse sont très faibles, ce qui s'explique par le petit nombre de niveaux vibrationnels présents dans le puits permettant la désexcitation du complexe. À titre de comparaison il est intéressant de regarder les valeurs obtenues dans le cas du système LiH [111, 112, 116] (système souvent étudié en raison de son importance en chimie primordiale) qui sont de l'ordre $3 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à $10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour des températures allant de 50 K à 5000 K et qui sont jugées très faibles. En particulier, l'étude [116] obtient, dans le cas du système BeH , des valeurs allant de $6,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 400 K jusqu'à $1,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 10 000 K et conclut que ce processus est peu favorable. Nos grandeurs étant largement inférieures aux valeurs obtenues par ces études, cela laisse penser que le processus :



ne sera que peu efficace et donc peu favorable.

III.5.4 Calculs d'association radiative selon d_2

Le système peut être envisagé d'un autre point de vue, en ne considérant plus la distance d_1 mais la distance d_2 (figure III.16), ce qui revient à étudier la réaction d'association radiative suivante :



Ceci amène à considérer les deux fragments HeH^+ et H_2 en tant que pseudo-atomes.

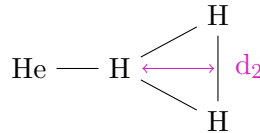


Figure III.16 – Définition de la distance d_2 au sein du complexe $[\text{HeH}_3]^+$

Lorsque l'on regarde la surface de potentiel associée (en violet clair sur la figure III.18, cette courbe étant celle présentée dans la partie III.4.4 et calculée au niveau CASPT2/ANO-L-VQZP), on observe une courbure dans la partie répulsive qui indique qu'il n'y a pas de répulsion des noyaux contrairement à ce qui été observé dans le cas de d_1 . En effet, faire varier la distance d_1 et donc rapprocher l'hélium de l'hydrogène entraîne une répulsion de leurs noyaux. Ceci ne se produit pas ici puisque, lorsque la distance d_2 est réduite, l'hydrogène du fragment HeH vient se placer entre les deux noyaux de H_2 .

Une étude menée par Bacchus et al. [117] dans le cas de l'eau (avec les fragments O et

H_2) où apparaissait le même problème a montré que considérer ou non le double puits ne change pas les résultats. Dans notre cas, la seule différence avec cette étude réside dans le fait que le double puits ne sera pas symétrique puisque les atomes présents He et H sont différents (*cf.* figure III.17). Il a donc été décidé d'adopter la même démarche et de ne pas prendre le double puits en considération. Par ailleurs, l'approche étant mono-dimensionnelle, une extrapolation de la courbe a été nécessaire et est illustré en bleu sur la figure III.18.

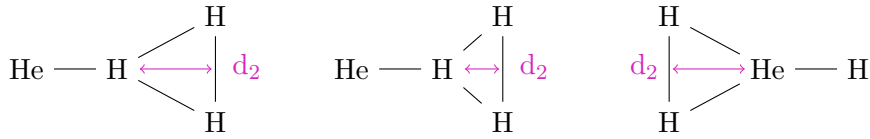


Figure III.17 – Evolution du système au cours de la variation de la distance d_2 . On voit ici qu'il n'y a pas de répulsion nucléaire, l'hydrogène lié à l'hélium venant se placer entre la liaison H_2 . Pour une variation importante de d_2 (forme de droite), ce n'est plus H qui vient se placer vers le centre de la liaison mais He. L'interaction étant différente entre la forme de gauche et celle de droite, cela explique la forme asymétrique que devrait avoir le double puits de potentiel.

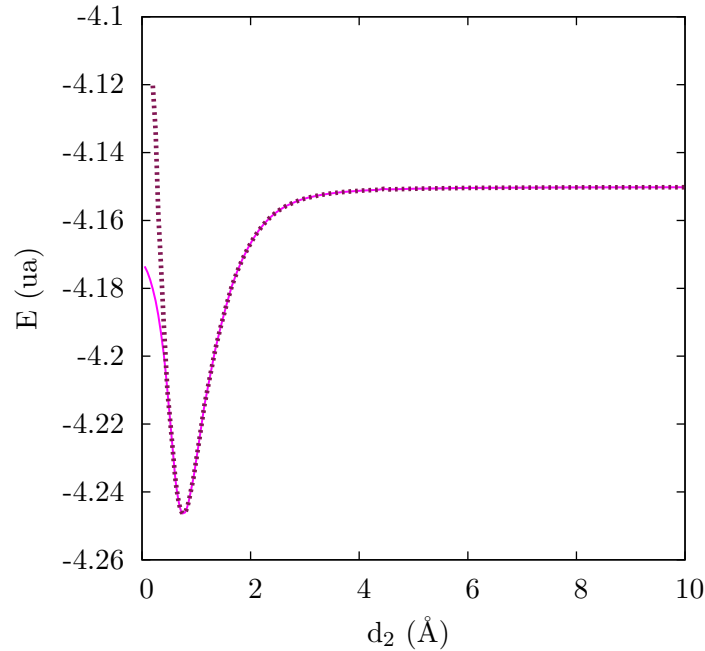


Figure III.18 – Surface d'énergie potentielle relaxée calculée selon la distance d_2 représentée en trait plein et en violet. La courbe extrapolée à courtes valeurs de d_2 est représentée en violet plus foncé et en pointillés.

L'étude de cette courbe au moyen du programme Level 7 nous apprend que le puits de potentiel est beaucoup plus profond que dans le cas précédent (énergie de dissociation D_e d'environ 60 kcal.mol^{-1}): il y a en effet 28 niveaux vibrationnels ($v = 0 \rightarrow 27$) avec un maximum de 39 niveaux rotationnels obtenu pour le niveau $v=0$.

Les valeurs des constantes de vitesses ont été calculées au niveau quantique et sont présentées dans le tableau III.7.

T (K)	k ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)
10	$7,09 \times 10^{-21}$
20	$8,85 \times 10^{-21}$
30	$9,51 \times 10^{-21}$
40	$9,67 \times 10^{-21}$
50	$9,58 \times 10^{-21}$
60	$9,36 \times 10^{-21}$
70	$9,06 \times 10^{-21}$
80	$8,72 \times 10^{-21}$
90	$8,36 \times 10^{-21}$
100	$8,01 \times 10^{-21}$
150	$6,37 \times 10^{-21}$
200	$5,13 \times 10^{-21}$
300	$3,52 \times 10^{-21}$
400	$2,58 \times 10^{-21}$
500	$1,99 \times 10^{-21}$
1000	$8,24 \times 10^{-22}$
5000	$8,39 \times 10^{-23}$
10000	$3,02 \times 10^{-23}$

Tableau III.7 – Constantes d'association radiative pour $[\text{HeH}_3]^+$ ($g=1$) selon la coordonnée d_2 obtenues par un calcul quantique.

Dans ce cas comme dans le cas précédent, les constantes de vitesse obtenues sont très faibles et on ne s'attend donc pas à ce que ce processus soit efficace pour piéger l'hélium au sein du complexe $[\text{HeH}_3]^+$.

III.6 Détection d'HeH⁺ dans une coquille d'H₂

Pour qu'HeH⁺ puisse être observé, il semble donc nécessaire de trouver une zone de l'espace ne contenant ni H₂ ni H, puisque l'un comme l'autre sont susceptibles de le détruire. Une telle région propice pourrait exister au centre de la nébuleuse planétaire NGC 7027 (figure III.19).



Figure III.19 – Nébuleuse planétaire NGC 7027. © Hubble Legacy Archive, ESA, NASA.

En effet, une étude datant de 2002 et menée par Cox, Huggins, Maillard et al. [118] révèle l'existence de deux coquilles concentriques au centre de cette nébuleuse (*cf.* figure III.20).

La première coquille entourant l'étoile centrale correspond à un maximum d'abondance de l'atome d'hydrogène neutre H alors que la seconde coquille correspond à un maximum d'abondance de dihydrogène moléculaire H₂. Entre les deux coquilles se situerait une zone appauvrie en H et quasi exempte de H₂, mais contenant des ions dont potentiellement HeH⁺ qui pourrait alors y survivre puisqu'il ne serait plus opposé à ses deux destructeurs principaux H et H₂ (*cf.* figure III.21).

La présence de ces deux coquilles est une caractéristique des nébuleuses planétaires jeunes, ce qui est le cas de NGC 7027. En vieillissant, la nébuleuse s'agrandit et l'étoile en son centre émet des jets qui viennent progressivement détruire les coquilles et la matière qui y est présente. Les cavités créées par ces jets sont déjà nettement visibles sur la figure III.20.

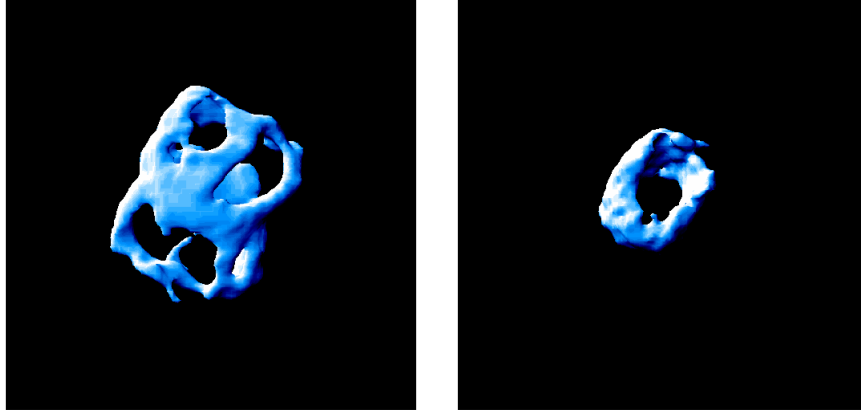


Figure III.20 – Coquilles se trouvant au centre de la nébuleuse planétaire NGC 7027. La coquille de droite est une coquille constituée d’hydrogène neutre, celle de gauche est, elle, constituée de dihydrogène et entoure la première. © P. Cox et al. 2002 [118]

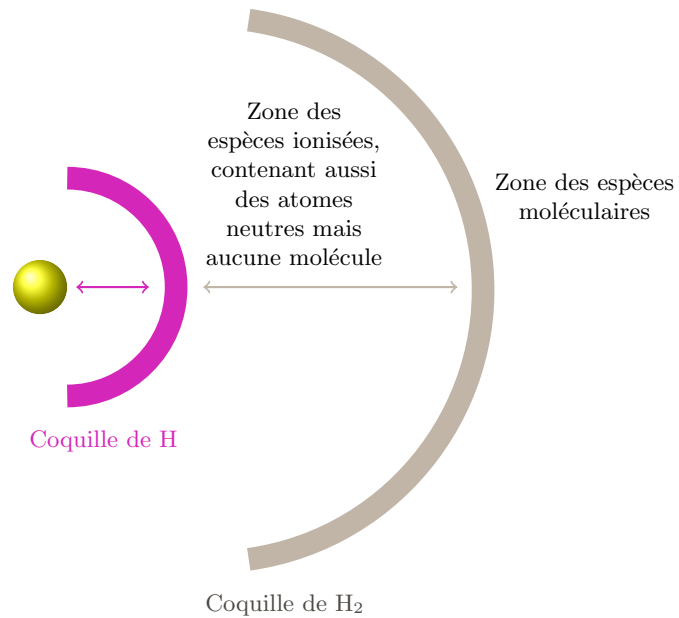


Figure III.21 – NGC 7027 : schématisation des coquilles concentriques entourant l’étoile centrale et des régions qu’elles délimitent.

Ces observations, *i.e.* la position de ces coquilles par rapport à l'étoile, ont bien été reproduites par des calculs de type PDR, mais ces modèles ne tenaient pas compte de l'hélium. Un nouveau modèle de ce type introduisant l'hélium est donc nécessaire dans le but de déterminer la distribution et l'abondance radiale d'HeH⁺. La coïncidence ou non des distributions radiales de HeH⁺ et de ses destructeurs nous renseignerait sur la possibilité effective ou non de détection de l'ion. En effet la coïncidence de la distribution d'un destructeur H ou H₂ et de celle d'HeH⁺ signifierait que les distances où leur abondance est maximum, en partant du centre de l'étoile, sont identiques et donc que HeH⁺ serait détruit. Une telle modélisation est aussi nécessaire pour pouvoir justifier la demande de temps d'observation sur les télescopes dans la mesure où le résultat serait positif.

Après avoir étudié les raisons qui rendent la détection du composé HeH⁺ si difficile et avoir considéré les perspectives possibles d'observations, nous allons maintenant étudier un composé doublement chargé contenant l'hélium.

Chapitre IV

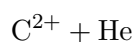
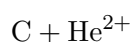
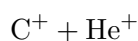
Etude du composé CHe^{2+}

Dans la partie précédente nous avons vu les problématiques liées à l’observation de l’hélium moléculaire sous la forme d’ HeH^+ ainsi que sous la forme du complexe qu’il est susceptible de former avec H_3^+ . Après avoir étudié les possibilités d’association de l’hélium au sein d’un composé chargé positivement, nous l’envisageons maintenant au sein d’un composé doublement chargé CHe^{2+} puisque, compte tenu des abondances respectives des éléments dans l’espace, le carbone semble être un candidat raisonnable.

Des études de ce composé menées par Frenking et al. au niveau MP4 pour déterminer la surface de potentiel de l’état fondamental et de quelques états excités de basses énergies [67, 119–121] montrent que l’état fondamental est thermodynamiquement stable par 0,72 eV vis-à-vis de séparation en $\text{He} (^1\text{S}) + \text{C}^{2+} (^1\text{S})$ et qu’il est aussi beaucoup plus bas en énergie que les états excités calculés. Ceci justifie l’utilisation d’une méthode corrélée mono-déterminantale pour décrire ce système : nous utiliserons donc par la suite l’approche *Coupled Cluster*.

IV.1 Structure du composé

L’étude de CHe^{2+} requiert en premier lieu la détermination de la voie de formation la plus favorable énergétiquement puisqu’il peut être formé selon 3 réactions :



Les potentiels d’ionisation répertoriés dans le tableau IV.1 nous indiquent qu’avec une énergie de 23,38 eV l’association de C^{2+} et de l’hélium est celle requérant le moins

d'énergie. C'est donc la réaction impliquant ces deux fragments que nous avons choisie d'étudier.

	Premier potentiel (eV)	Second potentiel (eV)
He	24,59	54,42
C	11,26	24,38

Tableau IV.1 – Potentiels d'ionisation du carbone et de l'hélium.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les cations doublement chargés devraient permettre une attraction suffisante des électrons de l'hélium pour pouvoir créer une liaison forte. Cet argument vient donc s'ajouter à l'argument énergétique pour justifier le choix de cette réaction d'association.

La méthode *Coupled Cluster* étant la meilleure approche mono-déterminante pour décrire les problèmes de ce type, nous avons réalisé une comparaison entre deux de ses variantes : la méthode CCSD et la méthode CCSD(T). La base utilisée est de type cc-pVQZ et les calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian [122]. Une étude de la structure de CH^+ a également été réalisée dans le but de comparer la structure de CHe^{2+} dans la mesure où H^+ est isoélectronique de He^{2+} .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2.

		CCSD	CCSD(T)
CHe^{2+}	E (ua)	-39,41441	-39,41619
	d _{C-H} (Å)	1,554	1,547
CH^+	E (ua)	-38,02773	-38,03008
	d _{C-H} (Å)	1,129	1,130

Tableau IV.2 – Tableau récapitulatif des énergies et distances C-H obtenues par la méthode CCSD et la méthode CCSD(T) pour les molécules CHe^{2+} et CH^+ .

Les systèmes CHe^{2+} et CH^+ montrent des distances inter-nucléaires relativement différentes : on observe en effet un allongement de la liaison entre CHe^{2+} et CH^+ . Pour

ce qui est des géométries les longueurs de liaison obtenues par les deux méthodes CCSD et CCSD(T) sont très proches, la différence n'intervenant que sur la troisième décimale dans le cas de CHe^{2+} .

IV.2 Etude de la surface de potentiel

La surface de potentiel de la réaction $\text{CHe}^{2+} \rightarrow \text{C}^{2+} + \text{He}$ a été étudiée aux niveaux CCSD et CCSD(T) en utilisant une base cc-pVQZ. Le scan de cette surface a été réalisé pour une distance C-He variant de 0,70 Å à 5,0 Å, toujours dans le but de décrire le mur répulsif et de simuler une séparation infinie. La courbe obtenue est représentée sur la figure IV.1.

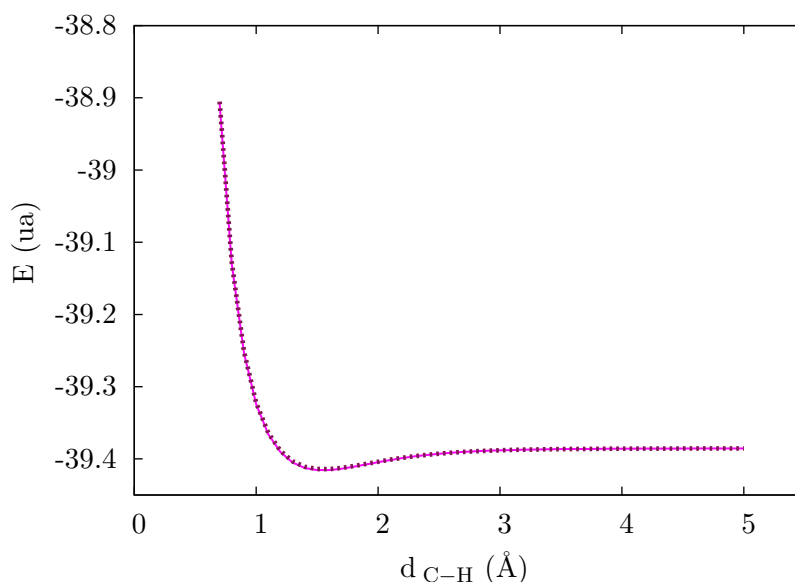
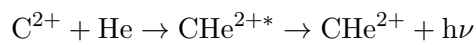


Figure IV.1 – Surface de potentiel de la réaction $\text{CHe}^{2+} \rightarrow \text{C}^{2+} + \text{He}$. La surface de potentiel obtenue par un calcul CCSD(T) est représentée en trait plein violet et la surface obtenue par un calcul CCSD est représentée en pointillés violet plus foncés.

Les courbes obtenues à l'aide des deux méthodes sont strictement superposables. La contribution de l'opérateur à 3 excitations est donc négligeable.

IV.3 Calculs d'association radiative

Comme dans la partie précédente, un calcul d'association radiative a été réalisé en vue d'étudier la réaction :



Les constantes de vitesse $k(T)$ ont été calculées au niveau quantique à partir de la surface de potentiel obtenue au niveau CCSD et sont résumées dans le tableau IV.3 pour des températures variant de 10 à 10 000 K. Dans ce cas, il y a 20 niveaux vibrationnels ($v = 0 \rightarrow v = 19$) avec un maximum de 56 niveaux rotationnels pour $v=0$ pour CHE²⁺ dans son état fondamental.

Les valeurs obtenues sont à nouveau très faibles et dans ce cas non plus on ne s'attend donc pas à ce que ce processus soit efficace pour former le composé CHE²⁺.

T (K)	k (cm ³ s ⁻¹)
10	$4,66 \times 10^{-21}$
20	$4,88 \times 10^{-21}$
30	$4,65 \times 10^{-21}$
40	$4,36 \times 10^{-21}$
50	$4,07 \times 10^{-21}$
60	$3,82 \times 10^{-21}$
70	$3,59 \times 10^{-21}$
80	$3,37 \times 10^{-21}$
90	$3,18 \times 10^{-21}$
100	$3,00 \times 10^{-21}$
150	$2,30 \times 10^{-21}$
200	$1,82 \times 10^{-21}$
300	$1,23 \times 10^{-21}$
400	$8,97 \times 10^{-22}$
500	$6,90 \times 10^{-22}$
1000	$2,83 \times 10^{-22}$
5000	$2,87 \times 10^{-23}$
10000	$1,03 \times 10^{-23}$

Tableau IV.3 – Constantes d'association radiative pour CHE²⁺ ($g=1$) obtenues par un calcul quantique.

Conclusion

Il semble donc difficile de pouvoir observer l'hélium au sein d'un composé moléculaire, que ce soit sous la forme d' HeH^+ , de CHe^{2+} ou encore même de $[\text{HeH}_3]^+$ au sein du MIS.

En effet, dans le cas d' HeH^+ , la réaction de destruction par H_2 se révèle être un mécanisme efficace conduisant à la dissociation en deux fragments He et H_3^+ . Cette réaction de destruction passe par la formation du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ que nous avons essayé de former par association radiative entre He et H_3^+ , les produits de dissociation de la réaction de destruction, ou en associant les réactifs HeH^+ et H_2 . Au vu des résultats, il a été conclu que ces deux réactions d'association étaient très peu favorables. Ainsi pour ce qui est d' HeH^+ et du complexe $[\text{HeH}_3]^+$ il semble peu probable de les observer dans le milieu interstellaire.

Pour ce qui est de CHe^{2+} , les chances d'observation semblent compromises, elles aussi, l'association radiative des composés C^{2+} et He ne paraissant que très peu efficace.

Il reste pourtant un espoir d'observer HeH^+ au centre de jeunes nébuleuses planétaires telles que NGC 7027 au sein desquelles se trouvent des coquilles concentriques formées d'hydrogène et d' H_2 entre lesquelles l'ion pourrait survivre. Il ne manque donc plus, pour achever cette étude, que la réalisation de calculs PDR incluant l'hélium, ce qui permettrait de répondre plus précisément quant à la possibilité de sa détection au sein d'un tel environnement. D'un point de vue pratique, ces résultats permettraient d'appuyer des demandes d'heures d'observation sur les grands instruments d'observation nationaux ou internationaux.

Deuxième partie

Etude de la possible variation de
la constante de structure fine

Chapitre V

L'inconstance des constantes fondamentales : La possible variation de la constante de structure fine

V.1 Des constantes variables ?

La physique est en perpétuelle quête d'unification et d'universalité : quoi de mieux que l'étude des constantes, bases de toutes les théories physiques, pour y parvenir ?

V.1.1 Constantes et lois de la physique

Une loi physique est un ensemble de variables et de constantes permettant d'explicitier un phénomène observé. Les variables qui interviennent sont caractéristiques du système étudié et les constantes, qui rendent comparables des grandeurs de dimension différente, permettent la mise en relation de ces variables. Elles font ainsi le lien entre les concepts ou les unifient comme c'est le cas par exemple pour la vitesse de la lumière c qui lie l'espace et le temps.

La liste des constantes connues à une période donnée est représentative des lois connues de cette époque : tout changement majeur de la physique entraîne son évolution.

En 1983, S. Weinberg [123] propose de réduire cette liste et de ne garder que les constantes considérées comme « fondamentales » *i.e.* celles qu'il n'est possible d'exprimer en fonction d'aucune(s) autres(s) et que l'on ne peut donc obtenir que par la mesure. Selon cette définition, il n'y a alors que deux alternatives : soit une constante

est fondamentale et sa valeur ne peut alors être obtenue que par la mesure, soit elle ne l'est pas et il existe alors une théorie plus fondamentale en mesure de déterminer sa valeur. Ainsi, l'accélération de la pesanteur, g , issue de la théorie de la chute des corps de Galilée peut être décrite par la théorie plus générale de la gravitation de Newton grâce à la constante de gravitation G , à la masse et au rayon de la Terre et à la latitude du système étudié.

Avec une liste ne recensant que les constantes fondamentales, l'accent est donc mis sur ce que l'on ignore et qu'il reste à expliquer.

Une telle liste n'est pas absolue puisqu'elle dépend aussi du type d'utilisation qu'on lui destine : en effet, selon le domaine étudié (thermodynamique, électromagnétisme, *etc.*) elle ne sera pas la même. Nous donnons ici une liste non-exhaustive de quelques constantes utilisées en physique et en chimie telles qu'elles sont tabulées par le CODATA (*Committee On DATA for science and technology*) datant de 2010 (*cf.* tableau V.1).

En 1979, une autre classification des constantes, en fonction de leur généralité, avait été proposé par J-M Lévy-Leblond [124]. Chaque constante est affectée à une catégorie parmi les 3 qu'il spécifie et qui, selon un ordre de généralité croissante, sont définies de la manière suivante :

A. Les propriétés d'objets physiques particuliers. Aujourd'hui ces objets physiques sont les constituants fondamentaux de la matière ; par exemple les masses des particules élémentaires, leur moments magnétiques, etc ;

B. Les caractéristiques de classes de phénomènes physiques : aujourd'hui, il s'agit principalement des constantes de couplage des diverses interactions fondamentales (nucléaires, forte et faible, électromagnétique et gravitationnelle), qui, dans l'état actuel de notre connaissance, fournissent une partition claire des phénomènes physiques en classes disjointes ;

C. Les constantes universelles, c'est-à-dire des constantes entrant dans les lois physiques universelles, qui caractérisent les cadres théoriques les plus généraux ; la constante de Plank h est un exemple typique.

En 2005, J-P Uzan ajoute une dernière catégorie [125] :

D. Les constantes de référence, dont la valeur numérique a été fixée par décret et qui entrent dans la définition de nos systèmes d'unités.

Comme nous l'avons déjà signalé, ce classement n'est pas fixe mais est sujet à évolution puisqu'un nouveau progrès dans le domaine de la physique, se traduisant par l'apparition d'une nouvelle loi plus générale ou plus synthétique, peut entraîner un changement de statut d'une ou plusieurs constantes, comme ce fut le cas pour g .

V.1. DES CONSTANTES VARIABLES ?

Constante	Notation	Valeur	Unité	Incertitude
Vitesse de la lumière dans le vide	c	299 792 458	m.s^{-1}	Exact
Constante magnétique	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	N.A^{-2}	Exact
Constante électrique	ϵ_0	$8.854\,187\,817 \dots \times 10^{-12}$	F.m^{-1}	Exact
Constante de Newton	G	$6.673\,84(80) \times 10^{-11}$	$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-2}$	1.2×10^{-4}
Constante de Plank	h	$6.626\,069\,57(29) \times 10^{-34}$	J.s	4.4×10^{-8}
Constante de Plank réduite	\hbar	$1.054\,571\,726(47) \times 10^{-34}$	J.s	4.4×10^{-8}
Constante de Boltzmann	k	$1.380\,6488(13) \times 10^{-23}$	J.K^{-1}	9.1×10^{-7}
Nombre d'Avogadro	N_A	$6.022\,141\,29(27) \times 10^{23}$	mol^{-1}	4.4×10^{-8}
Constante de structure fine	α	$7.297\,352\,5698(24) \times 10^{-3}$		3.2×10^{-10}
Inverse de la constante de structure fine	α^{-1}	137.035 999 074(44)		3.2×10^{-10}
Charge élémentaire	e	$1.602\,176\,565(35) \times 10^{-19}$	C	2.2×10^{-8}
Constante de Rydberg	R_∞	10 973 731.568 539(55)	m^{-1}	5.0×10^{-12}
Masse de l'électron	m_e	$9.109\,382\,91(40) \times 10^{-31}$	kg	4.4×10^{-8}
Masse du proton	m_p	$1.672\,621\,777(74) \times 10^{-27}$	kg	4.4×10^{-8}
Constante de Faraday	F	96 485.3365(21)	C.mol^{-1}	2.2×10^{-8}
Constante des gaz parfaits	R	8.314 4621(75)	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	9.1×10^{-7}

Tableau V.1 – Liste abrégée de quelques constantes fondamentales de la physique et de la chimie dont les valeurs sont données par le CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants, P. J. Mohr & B. N. Taylor, 2010.

Il existe donc différents types d'évolution qui selon J-P Uzan sont les suivants :

Apparition : une constante apparaît, ce qui s'accompagne souvent de la découverte d'une nouvelle loi de la physique (la constante de Plank h est par exemple apparue en 1900) ;

Progression : une constante peut changer de catégorie et évoluer vers une catégorie plus universelle (comme par exemple la charge de l'électron aussi appelée charge élémentaire qui se trouve être plus que la simple charge de l'électron puisque la charge de toutes les particules libres se trouvent en être un multiple) ;

Rétrogradation : une constante peut s'avérer être moins universelle qu'elle semblait l'être et peut donc se voir rétrogradée vers une catégorie moins générale ;

Transmutation : une constante peut être remplacée par une autre plus générale ;

Disparition : une constante peut être amenée à « disparaître » et cela pour plusieurs raisons :

Fusion : deux constantes apparaissant dans une loi antérieure peuvent fusionner lorsqu'une théorie plus générale les englobant est énoncée ;

Explication : une constante peut-être exprimée en fonction d'autres constantes ;

Accès au statut de variable : cela n'est encore jamais arrivé mais il faudrait dans ce cas trouver une équation d'évolution de cette nouvelle constante dynamique ;

Accès au statut de facteur de conversion : deux grandeurs considérées comme distinctes peuvent se révéler n'être en fait qu'un seul et même phénomène, ce qui relègue alors la constante qui les relie au rang de simple facteur de conversion (comme ce fut le cas par exemple de la chaleur et du travail, lorsque l'on se rendit compte que ces deux grandeurs n'en représentaient qu'une. La constante de Joule les reliant n'eut alors plus de signification physique).

À ce jour, seules les constantes c , G et h : vitesse de la lumière, constante gravitationnelle et constante de Plank, occupent la catégorie la plus universelle *i.e.* la catégorie C. La vitesse de la lumière est aussi pour le moment la seule qui fasse partie de la catégorie D et permet de définir le mètre. Nous détaillerons ce point plus en détails dans la partie V.1.2.

Le rôle au sein des théories physique de ces trois constantes c , G et h , considérées comme les plus fondamentales, peut être schématisé grâce à un « cube des théories » (figure V.1). Comme son nom l'indique, chaque sommet de ce cube représente une théorie et chacun des trois axes une constante : h , $1/c$ et G .

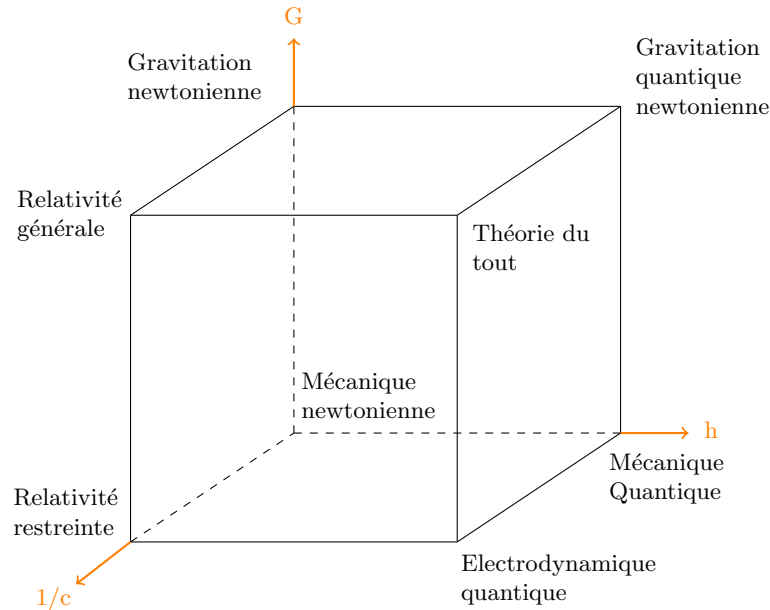


Figure V.1 – Cube des théories

Les axes permettent l'intervention ou non d'une constante au sein d'une théorie, ce qui correspond alors respectivement à une valeur « non-nulle » ou « nulle » de cette constante suivant l'un ou plusieurs de ces axes. Ainsi lorsque G est nulle, aucun effet gravitationnel n'est pris en compte et lorsque h est nulle le comportement quantique de la lumière et de la matière n'est pas pris en compte. Certaines théories comme celles de la relativité générale, de l'électrodynamique quantique et de la gravitation quantique newtonienne font intervenir deux constantes. Les deux premières sont bien fondées de manière théorique et expérimentale, alors que la dernière n'existe pas encore : il n'y a pour le moment aucune théorie non-relativiste qui prenne en compte à la fois G et h . A l'instar de la gravitation newtonienne, la théorie du tout n'existe pas non plus mais demeure le but ultime qui permettrait une description à la fois quantique et relativiste de la gravitation.

En plus de se trouver au cœur des théories physiques les constantes jouent un autre rôle important puisqu'elle interviennent dans la définition des domaines de validité de ces théories. C'est le cas par exemple pour la vitesse de la lumière : nous savons qu'aucune vitesse ne peut lui être supérieure, elle constitue donc une limite et une contrainte.

Enfin avec la dernière catégorie, D , apparaît un autre rôle important des constantes : leur implication au sein de systèmes d'unités, même si la vitesse de la lumière est la seule qui soit concernée pour le moment.

Nous allons donc voir maintenant l'importance des systèmes d'unité et l'interdépendance qui peut exister.

V.1.2 Constantes et système d'unités

Par définition, une constante se doit d'avoir une valeur immuable. Cette valeur dépend cependant du système d'unités choisi et il est donc nécessaire de le préciser. Les systèmes d'unités ont ainsi une importance capitale.

Comme pour les lois de la physique, l'histoire des systèmes d'unités a été marquée par un désir d'universalité. L'Homme commença d'abord à se référer à son propre corps et en particulier à celui de personnes célèbres (roi ou héros) pour créer les premiers systèmes d'unités basés par exemple sur la coudée, le pouce ou le pied. Mais cette vision anthropomorphique posait problème dans la mesure où chaque pays et même chaque région utilisait son propre système de mesures choisi historiquement et ses propres étalons de référence. En 1789, sur le territoire français, il existait plus de 800 unités différentes.

Ce n'est qu'après la Révolution, dans un but d'universalité et d'équité, que naît la première unification des poids et mesures, adoptée par l'Assemblée en 1790. Ce jour là, la Terre devient la référence : le mètre est défini comme le dix millionième du quart de méridien terrestre et le kilogramme y est défini comme étant la quantité d'eau distillée contenue dans un cube de 10 cm de côté sous certaines conditions de température et de pression.

Ce n'est qu'en Juillet 1837, qu'une loi imposant l'utilisation du système métrique fut votée. En 1875, la « Convention du mètre », signée par 17 pays, entraîna la création du BIPM : le Bureau International des Poids et Mesure, fondé dans le but d'unifier mondialement les mesures physique et de préserver les étalons, à savoir : une règle étalon pour le mètre et un cylindre étalon pour le kilogramme, conservés à l'époque (et encore de nos jours) au Pavillon de Sèvres.

Pourtant ces étalons ne représentaient toujours pas un moyen universel et fiable de se référer à un système d'unités en raison des variations possibles dues à la chaleur (dilatation) ou à l'usure ou encore à l'obligation de devoir se déplacer pour créer des étalons secondaires. Il faut aussi ajouter à cela les problèmes anthropocentriques puisque ces étalons ne pouvaient être communiqués au-delà de la Terre.

L'idée vint ensuite à Maxwell d'utiliser l'atome comme référence universelle mais il fallut attendre 1960 pour que le BIPM exauce son souhait et définisse le mètre de la manière suivante :

Le mètre est la longueur égale à 1 650 763,76 longueurs d'onde dans le vide de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$ de l'atome de krypton-86.

Puis, en 1983, après que le BIPM eut fixé par décret la valeur de la vitesse de la lumière et eut défini la seconde, la définition du mètre devint :

Le mètre est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de $1/299\,792\,458$ de seconde.

Les constantes sont donc présentes à tous les stades de la définition d'une théorie physique : elles interviennent directement au sein de la théorie, permettent d'en définir le domaine de validité et enfin, pour certaines d'entre elles, interviennent même lors de l'expression de la valeur du résultat puisqu'elles peuvent intervenir dans la définition des systèmes d'unités. Leur importance est capitale et nous voyons donc pourquoi il est si important de tester leur constance et de savoir lesquelles d'entre elles pourraient varier et quels en seraient les effets. Plus que leur constance, c'est en réalité leur non constance qui est attendue par nombre de physiciens, qui la voit comme un atout majeur ouvrant la voie vers une nouvelle physique permettant de décrire le plus grand nombre de phénomènes avec le minimum de lois : cette théorie du tout permettrait de décrire l'ensemble de la physique.

V.1.3 L'idée de constantes variables

L'intérêt porté à la variation des constantes date d'environ 80 ans et Dirac fut le premier à l'envisager. En quête d'une « théorie fondamentale » englobant la microphysique et la description de l'Univers, il s'interrogea sur la valeur des constantes fondamentales. Dans l'optique de trouver une loi capable de les unifier, il entreprit de les combiner algébriquement selon son « Hypothèse des grands nombres » [126]. Il trouva que le rapport de l'intensité de la force électrique et de la force gravitationnelle avait une valeur égale à 10^{39} , valeur que l'on retrouve lors de la comparaison de deux autres grandeurs : l'âge de l'Univers et la période de l'orbite de l'électron autour du proton. Là où nous ne voyons aujourd'hui qu'une coïncidence, Dirac vit un indice indiquant la voie vers une nouvelle loi et en déduisit que ces deux rapports devaient toujours être égaux. Ainsi puisque l'âge de l'Univers augmente, les constantes présentes dans ces rapports doivent varier et il tint plus précisément la constante de gravitation pour responsable.

V.1.4 Le cas particulier de la constante de structure fine

L'idée de constantes variables fit son chemin mais aucune ne semblait avoir varié, la majorité d'entre elles étant mesurées depuis plus d'un siècle en laboratoire. Pourtant

en 1999, J. Webb, après avoir analysé la lumière provenant de quasars, affirma que l'une d'entre elle, la constance de structure fine, aurait varié et aurait été plus faible il y a 12 milliards d'années avec une variation¹ de l'ordre de 10^{-5} [127]. Cette assertion est d'autant plus surprenante que la constante de structure fine, α , fait intervenir 3 constantes fondamentales dans son expression en plus d'être la constante la mieux déterminée expérimentalement (*cf* tableaux 20 et 25 de la revue [128] pour un récapitulatif des différents moyens d'obtenir la valeur d' α) : sa valeur est connue avec 15 chiffres significatifs. Elle vaut [128] :

$$0,0072973525698(24)$$

ou encore :

$$\frac{1}{137,035999074(44)}$$

ou sous sa forme approchée :

$$\frac{1}{137}$$

En réalité, plus qu'une constante, α est un paramètre, *i.e.* un rapport de grandeurs sans dimension dont la valeur ne varie pas quel que soit le système d'unités choisi. Elle s'exprime selon :

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h c}$$

avec : e : la charge élémentaire

ϵ_0 : la permittivité du vide

h : la constante de Plank

c : la vitesse de la lumière

Ce paramètre fait donc intervenir dans son expression 3 constantes fondamentales, c , e et h , mesurées indépendamment. Pourtant il est possible d'obtenir sa valeur directement grâce à la théorie de l'électrodynamique quantique [129] (QED : *Quantum Electrodynamics*)² au moyen de l'effet Hall quantique ou de l'anomalie du moment

1. La variation est définie de la manière suivante $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$, où α_0 représente la valeur de la constante de structure fine actuelle et α est une possible valeur différente de cette même constante.

2. Cette théorie permet de combiner deux interactions fondamentales parmi les quatre existantes : la force faible et la force électromagnétique.

magnétique de l'électron (facteur de Landé g) [130, 131].

α fut proposée par un physicien allemand, A. Sommerfeld, en 1916, pendant qu'il perfectionnait la théorie de l'atome de Bohr. Ce paramètre permet de mesurer les écarts relativistes entre les raies spectrales atomiques et était alors défini comme le rapport entre la vitesse de l'électron sur la première orbite circulaire de l'atome de Bohr relativiste et la vitesse de la lumière dans le vide. Cela correspond aussi au rapport du moment angulaire maximum autorisé par la relativité pour une orbite fermée et le moment angulaire minimum permis par la mécanique quantique.

Avec l'expression que nous lui connaissons aujourd'hui et par l'intermédiaire du facteur e^2 , α exprime l'intensité du couplage électromagnétique entre particules chargées. Elle intervient donc directement sur la stabilité des atomes et des liaisons chimiques. Elle caractérise aussi les interaction entre la matière et la lumière, en représentant au sein de la théorie QED, la force d'interaction entre les électrons et les photons.

L'étude de la variabilité des constantes est d'un grand intérêt théorique pour les raisons que nous avons déjà citées mais a aussi été motivée par l'apparition de la théorie des cordes qui prévoit cette variabilité en allant au-delà du modèle standard de la physique des particules. Ce modèle d'unification prévoit en effet une variation de la constante de structure fine. Les scientifiques se sont donc associés, théoriciens et expérimentateurs, afin de tester la constance de ces constantes et paramètres avec l'espoir de les voir varier et d'obtenir un indice menant vers une théorie plus fondamentale. Ainsi, pour détecter des variations d' α , les scientifiques n'ont employé pas moins que l'étude d'horloges atomiques, la physique nucléaire et la spectroscopie.

Nous allons exposer ces différentes approches plus en détail, en classant les événements permettant de tester α en fonction de l'ancienneté des phénomènes considérés et donc en allant vers des *redshift* de plus en plus élevés.

V.2 Tester les possibles variations d' α

V.2.1 Les horloges atomiques

Un des moyens de tester la constance d' α est l'utilisation d'horloges atomiques qui servent en tant qu'étalons du temps actuel. Cette technique permet, en comparant le comportement à long terme de plusieurs d'entre elles, de déduire des mesures de leur fréquence des changements ou non de constantes fondamentales telles qu' α .

CHAPITRE V. LA POSSIBLE VARIATION DE LA CONSTANTE DE STRUCTURE FINE

Ainsi le développement d'horloges atomiques de haute précision et utilisant des transitions différentes permet de tester la variation d'une combinaison de plusieurs constantes fondamentales dont la constante de structure fine.

Les transitions atomiques dépendent en effet de plusieurs manières des constantes fondamentales. Pour ce qui est de l'atome d'hydrogène, on a par exemple les proportionnalités suivantes :

Transition électronique	Transition fine	Transition hyperfine
$2p-1s : \nu \propto cR_\infty$	$2p_{3/2} - 2p_{1/2} : \nu \propto cR_\infty \alpha^2$	$1s : \propto cR_\infty \alpha^2 g_p \bar{\mu}$

avec : R_∞ : la constante de Rydberg

g_p : le facteur gyromagnétique du proton

$\bar{\mu}$: le rapport m_e/m_p

Le principe de fonctionnement d'une horloge atomique est le suivant. Un métal choisi comme référence est chauffé et vaporisé pour produire un jet d'atomes. Ces atomes traversent ensuite une cavité dans laquelle une onde électromagnétique de fréquence ν est envoyée. Cette fréquence ν est alors ajustée de manière à ce que le nombre de transitions hyperfines soit maximal, cette résonance signale alors la fréquence hyperfine. Cette étape de réglage étant très sensible, elle assure la précision sur la valeur de la fréquence hyperfine et il est alors possible de mesurer une durée quelconque en comptant les oscillations de l'onde de fréquence ν pendant la durée considérée.

Tout changement d' α entraînerait un changement de la fréquence de l'horloge. Mais une variation d' α ne serait pas décelable avec une seule horloge atomique, c'est donc pour cela que des comparaisons entre horloges atomiques, construites à partir d'atomes différents, sont réalisées. Une variation de la constante de structure fine affecterait de manière différente les deux éléments composant les deux horloges, ce qui entraînerait un décalage progressif de leur rythme. Leur fréquence hyperfine variant, il serait alors possible d'en déduire une variation d' α .

Quelques uns des derniers résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau V.3.

Horloge n ° 1	Horloge n ° 2 $\frac{d}{dt} \ln \left(\frac{\nu_{horloge1}}{\nu_{horloge2}} \right)$	Variations (années ⁻¹)	Référence
⁸⁷ Rb	¹³³ Cs	$(-0,5 \pm 5,3) \times 10^{-16}$	[132]
¹ H	¹³³ Cs	$(-32 \pm 63) \times 10^{-16}$	[133]
¹⁹⁹ Hg ⁺	¹³³ Cs	$(3,7 \pm 3,9) \times 10^{-16}$	[134]
¹⁷¹ Yb ⁺	¹³³ Cs	$(-1,2 \pm 4,4) \times 10^{-15}$	[135]
⁸⁷ Sr ⁺	¹³³ Cs	$(-1,2 \pm 4,4) \times 10^{-15}$	[136]
²⁷ Al ⁺	¹⁹⁹ Hg ⁺	$(-1,2 \pm 4,4) \times 10^{-15}$	[137]

Tableau V.2 – Résumé des contraintes obtenues à l'issue de la comparaison de deux horloges atomiques.

De telles expériences ont l'avantage d'être reproductibles à volonté et peuvent durer des années. Selon ce type d'études, α semble très stable sur de courtes durées de l'ordre de quelques années mais qu'en est-il sur des périodes plus longues ? Les horloges atomiques permettent donc un test précis de la variation de la constante de structure fine, mais la durée sur laquelle cette variation est étudiée reste trop courte.

V.2.2 Le phénomène d'Oklo

Un autre moyen de tester la constance de la constante de structure fine, est de s'intéresser aux réactions nucléaires, la force électromagnétique qui, avec les forces nucléaires, permettent la cohésion des noyaux, en dépendant. Un réacteur nucléaire naturel situé en Afrique de l'Ouest permet une telle étude.

Ce réacteur naturel est situé à Oklo au Gabon. Cette mine renferme des réacteurs nucléaires fossiles au nombre de 16 qui, il y a environ $1,8 \times 10^9$ années ($z=0,14$) étaient le siège de réactions de fission nucléaire en chaîne auto-entretenues. Ce phénomène fut découvert par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) en 1972 alors qu'il surveillait les mines d'uranium [138] et avait été prédit dès 1956 par Kuroda [139].

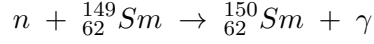
Dans une mine « normale » le minerai extrait, le *yellow cake*, appelé ainsi en raison de la couleur jaune que lui donne l'uranium oxydé, n'est utilisable en tant que combustible qu'après enrichissement. Il contient en effet, une grande majorité d'uranium-238 et généralement 0,711 % d'uranium-235 qui est le composé utilisé lors de la combustion. Ce taux n'étant pas suffisant pour servir de combustible, un enrichissement en uranium-235

est nécessaire pour arriver à un taux compris entre 3 et 5 % qui permet aux réacteurs nucléaires de fonctionner. Cependant, dans la mine d'Oklo, le taux d'uranium-235 est inférieur au 0,711 % attendu et atteint parfois même des taux aussi faibles que 0,4 %. Pourquoi ?

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, les éléments se sont formés dans les étoiles puis ont ensuite été dispersés dans le milieu interstellaire pour se retrouver éventuellement sur Terre. L'Uranium ne faisant pas exception, il est issu lui aussi de ce type de processus. Lorsque la Terre s'est formée il y a 4,5 milliard d'années, l'uranium-235 représentait environ 17 % de la quantité totale d'uranium. Avec une demi-vie de 704 millions d'années, il disparaît plus rapidement que l'isotope 238 qui a une demi-vie de 4,47 milliards d'années. Ceci explique le très faible taux d'uranium-235 présent sur Terre aujourd'hui : 0,72 %. Or il y a 2 milliards d'années, l'uranium était naturellement enrichi et l'isotope 235 représentait alors 3,68 % de la quantité totale d'uranium. Cette quantité favorable, puisque comprise entre les 3 et 5 % requis pour pouvoir servir de combustible, ainsi que les conditions propices, ont permis le fonctionnement de ce réacteur naturel d'Oklo. L'eau ruisselant dans la mine permet de concentrer l'uranium sur un large volume. De plus cette eau, contenant de l'oxygène rejeté par la première vie unicellulaire capable de photosynthèse, a oxydé l'uranium présent en le rendant soluble et donc mobile. Ainsi entraîné, l'uranium s'est enfoncé jusqu'à une couche imperméable où il s'est accumulé et où la concentration en uranium-235 (aux alentours de 3 %) a permis l'enclenchement des réactions en chaîne. L'eau présente a aussi joué le rôle de modérateur, en permettant à la réaction de s'auto-entretenir. Les neutrons ainsi ralentis, leur absorption par d'autres noyaux d'uranium-235 s'en est vue facilitée. Les réacteurs ainsi créés au sein de la mine dégagèrent sous forme de chaleur une puissance moyenne de 10 à 50 kW.

Comment utiliser un tel système pour obtenir une valeur de la variation d' α ? Les terres rares sont produites en grande quantité durant la fission et en particulier les éléments ayant un pouvoir élevé de capture de neutrons comme $^{149}_{62}\text{Sm}$, $^{151}_{63}\text{Eu}$, $^{155}_{64}\text{Gd}$ et $^{157}_{64}\text{Gd}$ qui sont maintenant retrouvés en très faibles quantités dans le minerai de ce réacteur. Les informations sur les réactions nucléaires à l'époque où le réacteur était en fonctionnement peuvent ainsi être extraites des abondances isotopiques, ce qui permet ensuite d'en déduire les taux de réaction au moment du fonctionnement. Une des quantités clé mesurées est le rapport $^{149}_{62}\text{Sm}/^{147}_{62}\text{Sm}$ des deux isotopes légers du samarium. Ce rapport est normalement de 0,9 % mais est de 0,02 % dans le minerai d'Oklo. La concentration en samarium-149 au sein de la mine est inférieure à la concentration normale. Les neutrons issus de la fission de l'uranium-235 au sein du réacteur ont pu être capturés par

les atomes de samarium-149 pour produire du samarium-150 [140]:



Shlyakhter [140] montra que ce phénomène particulier de capture résonante pouvait être utilisé pour placer une contrainte sur la variation temporelle de constantes fondamentales telles que la constante de structure fine.

Dans son analyse, Shlyakhter [140] attribue le changement de l'énergie de résonance à une modification de la constante de couplage liée à l'interaction forte. Il finit alors par conclure que :

$$|\Delta\alpha/\alpha| < 1,8 \times 10^{-8}$$

où $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$ de manière à ce qu'une valeur négative de la variation corresponde à une valeur plus faible d' α dans le passé.

Le phénomène d'Oklo donne des valeurs qui sont à prendre avec précaution puisqu'en effet une meilleure compréhension de la physique nucléaire est nécessaire. Actuellement, on considère que la variation obtenue est non-significative.

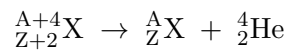
V.2.3 La datation des météorites

Les isotopes à période longue α ou β peuvent permettre de détecter des variations des constantes fondamentales sur des temps géologiques allant jusqu'à l'âge du système solaire : 4,5 milliards d'années, ce qui correspond à $z \sim 0,43$.

Cette méthode fut proposée par Wilkinson [141] puis revue par Dyson [142]. Elle a pour idée principale d'extraire la dépendance en α du taux de désintégration et d'utiliser des échantillons géologiques pour pouvoir borner cette variation dans le temps. Une variation de la constante de structure fine dans le passé aurait en effet entraîné une décroissance radioactive différente des noyaux instables.

V.2.3.1 Cas de la désintégration α

Cette réaction est de la forme :



Des calculs [143] ont permis de montrer que certains isotopes tels que Sm, Gd, Dy, Th ou U sont plus sensibles que d'autres aux variations d' α .

Selon Wilkinson [141], ${}^{238}_{92}\text{U}$ serait le plus sensible de tous, il en conclut la contrainte

suivante sur une période de $3-4 \times 10^9$ ans :

$$|\Delta\alpha/\alpha| < 8 \times 10^{-3}$$

Cette contrainte fut ensuite revue par Dyson [142] qui conclut que sur une période de 2×10^9 années :

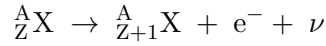
$$|\Delta\alpha/\alpha| < 4 \times 10^{-4}$$

Cependant, l'uranium a une courte durée de vie et ne peut donc pas être utilisé pour déterminer une contrainte sur une période plus longue, il fut donc suggéré d'utiliser le samarium-147 [143], ce qui donne :

$$|\Delta\alpha/\alpha| \simeq 1 \times 10^{-5}$$

V.2.3.2 Cas de la désintégration β

Cette réaction est de la forme :



Dicke [144] montra que les données collectées grâce aux méthodes de datation au rubidium-strontium, au potassium-argon ou encore au rhénium-osmium pouvaient permettre d'évaluer la variation d' α .

En effet, un des moyens de vérifier la constance d' α est d'étudier les concentrations relatives du rhénium-187 et de l'osmium-187 qui, d'après Peebles et Dicke [145], seraient le couple le plus sensible à de telles variations. Le rhénium-187 se transforme en osmium-187 par radioactivité β avec une demi-vie très longue environ égale à 10 fois l'âge de l'univers (une centaine de milliards d'années). Si la constante de structure fine avait pris une valeur inférieure dans le passé, la force électromagnétique aurait été moins intense, et donc la demi-vie du rhénium encore plus longue : il aurait été un isotope stable. Au contraire, si la constante de structure fine avait eu une valeur supérieure alors le rhénium se serait désintégré plus facilement et aurait donc eu une demi-vie plus courte. Ainsi, si l'une ou l'autre de ces situations avait eu lieu cela serait visible en regardant les concentrations de ces deux éléments dans des roches anciennes. Des mesures ont donc été réalisées à la fois sur des roches terrestres et sur des roches provenant de météorites ferreuses. Les résultats montrent que la demi-vie du rhénium-187 n'a pas varié depuis la formation du système solaire (4,5 milliards d'années). Selon une analyse menée en suivant l'hypothèse [143] cela conduit à la contrainte [146] :

$$\Delta\alpha/\alpha < (-8 \pm 16) \times 10^{-7}$$

sur une durée de 5 milliards d'années et donc pour un redshift d'environ 0,2. Pourtant il est nécessaire de prendre ce résultat avec précaution car il repose sur un grand nombre d'hypothèse théoriques : modèle semi-empirique du noyau, modèle de formation du système solaire ... En effet l'âge des météorites ferreuses n'est pas déterminé directement : selon les modèles de formation du système solaire ce type de météorites se forme en même temps que les météorites de type angrites à quelques millions d'années près. L'âge de ces dernières est lui obtenu par datation radioactive du couple plomb-207/plomb-206 dont la demi-vie est très peu sensible à une variation d' α .

Ainsi selon ces méthodes, la valeur de la constante de structure fine n'aurait pas varié depuis la création de notre système solaire. Il est donc nécessaire de remonter encore plus loin dans le passé pour tester sa constance.

V.2.4 Les spectres de quasars

Pour accéder aux paléospectres les plus anciens il est nécessaire d'avoir des sources de lumière lointaines. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, les quasars sont parfaitement en mesure de remplir ce rôle. Leurs raies d'absorption sont un outil très efficace pour tester la variation des constantes fondamentales.

En effet, chaque nuage se trouvant sur la ligne de visée d'un quasar vient y imprimer ses propres raies d'absorption. En pratique, lorsque ces spectres d'absorption sont reçus, une première étape permet d'attribuer le maximum de raies au spectre d'un même élément, en sachant qu'une raie n'est jamais attribuée seule et qu'elles sont triées par systèmes de même décalage spectral, les raies provenant d'un même nuage subissant toutes le même. À la suite de cela, le spectre observé est comparé à celui obtenu en laboratoire. S'il n'y a qu'une simple dilatation des raies due au redshift, alors on peut déduire que seule l'expansion de l'Univers est responsable de ce décalage. Mais s'il reste un décalage n'étant pas le fruit de cette dilatation, alors il est associé à une valeur différente d' α à l'époque où la lumière a traversé le nuage.

Cette méthode fut utilisée pour la première fois par Savedoff [147] qui estima la variation temporelle de la constante de structure fine grâce à une analyse de la séparation de doublets vus dans le spectre de radiogalaxies. Il est à noter que seuls des déplacements relatifs des raies sont mesurés, celui d'une seule raie pouvant résulter d'un mouvement du nuage intergalactique. Ce travail est donc long et minutieux en raison du très grand nombre de raies collectées : par exemple, pour la raie Lyman- α de l'hydrogène se trouvant à 121,5 nm, des centaines de raies de ce type peuvent être collectées lors d'une

seule observation.

Pour tester cette constante, des études telles que [148] utilisent la formulation suivante :

$$\omega = \omega_0 + q\left[\left(\frac{\alpha}{\alpha(0)}\right)^2 - 1\right] + q_2\left[\left(\frac{\alpha}{\alpha(0)}\right)^4 - 1\right] \quad (\text{V.1})$$

où ω représente l'énergie de transition au sein du nuage à un redshift z pour α , ω_0 est l'énergie de transition mesurée aujourd'hui au laboratoire pour α_0 (valeur actuelle), et q et q_2 sont deux coefficients qui déterminent la dépendance en fréquence pour une variation d' α et proviennent de la correction relativiste de la transition considérée.

Généralement le coefficient q est un ordre de grandeur plus grand que q_2 ce qui fait que la possibilité de contraindre la constante de structure fine dépend essentiellement du coefficient q . Ces coefficients ont été calculés en utilisant d'abord la méthode Hartree-Fock relativiste puis en utilisant la théorie de la perturbation (voir entre autres [148–150]). L'incertitude sur q est généralement inférieure à 30 cm^{-1} , pour Mg, Si, Al et Zn mais plus grande pour Cr, Fe et Ni qui ont une configuration électronique plus complexe. La précision pour ω_0 obtenue des mesures de laboratoire est de $0,004 \text{ cm}^{-1}$.

La plupart des études sont basées sur des techniques optiques, les transitions UV étant redshiftées dans le domaine optique. Ceci implique que ces techniques ne peuvent être appliquées qu'au-dessus d'un certain redshift, par exemple pour Si IV à $z > 1,3$, et à $z > 1$ pour Fe IV.

V.2.4.1 La méthode des doublets (AD) : *Alkali Doublet method*

Cette méthode se concentre sur les doublets des atomes alcalins pour lesquels l'écart énergétique est donné par :

$$\Delta\nu \propto \frac{\alpha^2 Z^4 R_\infty}{2n^3}$$

où R_∞ est la constante de Rydberg, α la constante de structure fine, Z la charge nucléaire et enfin n le nombre quantique principal.

Il s'en suit que la séparation relative est proportionnelle à α ainsi $\Delta\nu/\bar{\nu} \propto \alpha^2$ ce qui implique que la variation de la constante de structure fine à un redshift z peut être obtenue grâce à la relation :

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)(z) = \frac{c_r}{2} \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{\bar{\lambda}}\right)_z / \left(\frac{\Delta\lambda}{\bar{\lambda}}\right)_0 - 1 \right]$$

Avec : $c_r \sim 1$: un nombre prenant en compte les corrections relativistes.

λ : la longueur d'onde.

D'après l'équation V.1 on en déduit alors que $c_r = \frac{\delta q + \delta q_2}{\delta q + 2\delta q_2}$ où δq représente la différence des coefficients q (cf. équation (V.1)) pour la transition au sein du doublet considéré.

Cette méthode a été appliquée par plusieurs auteurs sur plusieurs espèces telles que par exemple C IV, N V, O VI, Mg II, Al III, Si II, Si III (ceci est résumé dans la revue [151]).

Trois études [152–154], parmi les dernières réalisées, donnent toutes des contraintes de l'ordre de $\times 10^{-5}$. Par exemple, l'étude [154], après analyse de 7 systèmes C IV et de deux systèmes Si IV en direction d'un seul quasar, en utilisant le VLT, donne :

$$\Delta\alpha/\alpha = (-3,09 \pm 8,46) \times 10^{-5} \quad 1,19 < z < 1,84$$

V.2.4.2 La méthode des multiplets (MM) : *Many Multiplet method*

Cette méthode fut introduite par J. Webb à la fin des années 1990 [155] et se veut être une généralisation de la méthode AD. Plutôt que de mesurer le déplacement possible du doublet d'un alcalin donné, cette technique compare plusieurs raies d'absorption dues à plusieurs éléments différents. La simulation de faibles variations d' α a permis de montrer dans un premier temps que les raies d'éléments différents n'étaient pas affectées de la même manière : la raie d'un certain élément se verra décalée vers le rouge tandis que celle d'un autre élément se verra décalée en sens opposé pour une même variation d' α . Dans certains cas particuliers comme dans le cas du magnésium, les variations d' α n'ont presque aucun effet sur la position des raies. Cet élément sert donc d'« ancrage » et le décalage des autres raies est calculé par rapport à cette référence, ce qui permet alors de voir si les décalages ne sont que systématiques (*redshift* ...) ou bien s'ils sont dus à une variation de la constante de structure fine. De plus pour obtenir des contraintes encore plus fortes, il est approprié de comparer les transitions d'éléments légers avec celles d'éléments lourds en raison de la dépendance d' α en Z^2 .

La première étude utilisant cette méthode [127] comparait les raies de Fe II à celles de Mg II. Depuis, deux équipes distinctes l'ont utilisée sur des télescopes différents et ont abouti à des résultats contradictoires : l'une (celle de Webb au Keck), certaine d'avoir détecté une variation d' α , l'autre non (celle de Chand et Petitjean sur le VLT).

Observation n° 1 : Keck/HIRES

La méthode MM fut appliquée en premier par Webb et al. [127] en utilisant le spectromètre HIRES (*High Resolution Echelle Spectrometer*) de l'observatoire Keck situé à

Hawaï et analysant 1 transition du doublet de l'élément Mg II et 5 transitions de trois multiplets de Fe II. Utilisant 30 systèmes d'absorption en direction de 17 quasars, ils trouvèrent :

$$\Delta\alpha/\alpha = (-1,1 \pm 0,4) \times 10^{-5}, \quad 0,5 < z < 1,6$$

Pour la première fois il était montré qu'une constante pouvait avoir varié depuis la création de l'Univers. Cette conclusion fut ensuite confirmée par une ré-analyse des résultats obtenus à partir de l'échantillon initial en incluant de nouvelles données [156, 157]. L'analyse utilisait principalement les multiplets de Ni II, Cr II, Zn II, Mg I, Mg II, Al II, Al III et Fe II. L'analyse la plus récente [158] repose sur 128 spectres d'absorption. Ensuite améliorée [159] en ajoutant 143 systèmes d'absorption, la contrainte suivante fut obtenue :

$$\Delta\alpha/\alpha = (-0,57 \pm 0,11) \times 10^{-5}, \quad 0,2 < z < 4,2$$

Pour les faibles et les hauts redshifts des ions différents et des transitions différentes sont utilisés puisqu'elles ont des dépendances en α très différentes. Pour de faibles redshifts, les transitions de Mg II, servent d'ancrage par rapport auxquels les grands décalages positifs de Fe II peuvent être mesurés. Pour de grands redshifts, des transitions différentes sont prises en compte : Fe II, S II, Cr II, Ni II, Zn II, Al II, Al III. Ainsi, pour 77 et 66 systèmes respectivement, les résultats suivants sont obtenus :

$$\Delta\alpha/\alpha = (-0,54 \pm 0,12) \times 10^{-5}, \quad 0,2 < z < 1,8$$

$$\Delta\alpha/\alpha = (-0,74 \pm 0,17) \times 10^{-5}, \quad 1,8 < z < 4,2$$

Avec ce type d'observations, nombre d'erreurs systématiques doivent être prises en compte et contrôlées. Il peut y avoir, entre autres, des erreurs dans la détermination des longueurs d'ondes obtenues en laboratoire auxquelles les observations sont comparées. Il est aussi nécessaire de considérer que, lors de la comparaison, des atomes différents peuvent se trouver dans des régions différentes de l'objet visé avec des vitesses différentes et donc présenter des effets Doppler différents. La variation de la vitesse de rotation de la terre pendant la réception du spectre peut aussi induire un décalage des raies, *etc.* Tous les effets pouvant induire des erreurs ont été largement étudiés [156, 160] et les résultats montrent qu'aucun d'entre eux ne peut justifier la détection de cette variation. Une étude sur la qualité de la calibration des instruments fut réalisée [161] et montre que ses effets sur les mesures sont négligeables.

Un autre élément important entrant en compte dans l'expression des résultats est l'abondance isotopique de Mg puisque c'est cet élément qui sert d'ancrage. Lors des études réalisées, cette abondance isotopique a donc été considérée comme équivalente à l'abondance terrestre [162]. Or les résultats des deux équipes dépendent des hypothèses

faites sur les compositions isotopiques du magnésium. Le magnésium a trois isotopes, le magnésium-24 qui est le plus abondant, le magnésium-25 et le magnésium-26 avec un rapport isotopique au sein de notre de galaxie de 79 : 10 : 11, c'est ce rapport qui a été extrapolé au reste de l'Univers. Or un changement de ce dernier a de grandes conséquences sur les résultats puisque si on ne considère que l'isotope 24, il apparaît que la constante de structure fine aurait varié encore plus fortement. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les éléments sont créés par nucléosynthèse stellaire, et les plus lourds d'entre eux (*i.e.* au-delà du fer) sont créés lors de l'explosion de *supernova* : ainsi plus on remonte dans le temps et moins il y a d'éléments lourds. Il serait donc logique de changer le rapport isotopique du magnésium et de réduire la proportion de magnésium-25 et 26 par rapport à celle de magnésium-24. Ainsi en changeant le rapport isotopique pris par Webb en 63 : 37 : 37 le résultat aboutit à une variation nulle de la constante de structure fine. Ce qui suggère que la nucléosynthèse stellaire précoce aurait été différente de celle observée aujourd'hui. Cependant le modèle utilisé [162] a été construit pour permettre d'éviter ces problèmes.

En conclusion, aucune preuve d'une erreur systématique n'a été mise en évidence pour le moment.

Observation n ° 2 : VLT/UVES

Au vu des résultats énoncés précédemment et obtenus avec le télescope Keck, une autre équipe, celle de Chand, Srianand et Petitjean, a décidé de tester la variation d' α en utilisant un autre télescope pour éviter autant que possible les erreurs systématiques. Ils utilisèrent donc la combinaison du télescope et du spectrographe VLT/UVES (*Very Large Telescope/Ultraviolet and Visual Echelles Spectrograph*), située dans le désert d'Atacama au Chili. Basés sur des simulations numériques, ils ont appliqué une série de critères de sélection [163] sur les systèmes pour obtenir une contrainte sur la variation temporelle d' α , comme par exemple ne pas prendre en compte les raies contaminées par les raies atmosphériques.

Les études [163, 164] ont analysé les spectres de 23 systèmes d'absorption selon ces critères, en direction de 18 quasars et conclurent que :

$$\Delta\alpha/\alpha = (-0,06 \pm 0,06) \times 10^{-5}, \quad 0,4 < z < 2,3$$

Ce résultat fut ré-analysé par Murphy, Webb et Flambaum [165, 166] en utilisant les mêmes critères de sélection que l'autre équipe pour fournir :

$$\Delta\alpha/\alpha = (-0,44 \pm 0,16) \times 10^{-5}, \quad 0,4 < z < 2,3$$

qui est une contrainte différente de la valeur citée juste au-dessus. Une révision faite par Petitjean [167] avec des critères encore plus pointus, conclut à :

$$\Delta\alpha/\alpha = (0,01 \pm 0,15) \times 10^{-5}, \quad 0,4 < z < 2,3$$

Il n'est pas possible de préférer l'un ou l'autre de ces résultats. Cet échange aura cependant mis en lumière quelques différences lors du traitement statistique.

Une étude récente menée par Webb [168], comprenant 153 systèmes d'absorption vers 60 quasars en utilisant le VLT et prenant $z = 1,8$ comme valeur de coupure (pour les mêmes raisons que celles citées plus haut), a donné :

$$(\Delta\alpha/\alpha)_{\text{VLT } z < 1,8} = (-0,06 \pm 0,16) \times 10^{-5}$$

$$(\Delta\alpha/\alpha)_{\text{VLT } z > 1,8} = (+0,61 \pm 0,20) \times 10^{-5}$$

ce qui est en accord avec les résultats de l'étude [167] dans le cas de grands redshifts mais est de signe opposé aux résultats obtenus au Keck :

$$(\Delta\alpha/\alpha)_{\text{Keck } z < 1,8} = (-0,54 \pm 0,12) \times 10^{-5}$$

$$(\Delta\alpha/\alpha)_{\text{Keck } z > 1,8} = (-0,74 \pm 0,17) \times 10^{-5}$$

L'étude [168] a de plus permis de montrer que les résultats obtenus au Keck et avec le VLT pourraient être en accord dans le cas d'une constante de structure fine variant dans l'espace.

V.2.4.3 Autres méthodes

D'autres méthodes ont été développées afin de tester les variation d' α et ne seront présentées que brièvement ici, nous conseillons la revue [169] pour plus de détails.

La méthode SIDAM (*Single Ion Differential Measurment*) [170], dans la lignée de la méthode MM, est conçue pour éviter les petits décalages spectraux et prévoit de n'utiliser que les transitions d'un unique ion en exposition individuelle.

La raie à 21 cm de l'hydrogène peut elle aussi permettre de poser une contrainte sur la variation d' α . En effet, la comparaison de transition UV d'éléments lourds avec cette transition hyperfine permet d'extraire la grandeur [171] :

$$x = \alpha^2 g_p / \mu$$

puisque cette transition hyperfine est proportionnelle à $\alpha^2 g_p \mu^{-1} R_\infty$ alors que les transitions optiques ne sont proportionnelles qu'à R_∞ .

Cette transition à 21 cm de l'hydrogène peut également être comparée à des transitions moléculaires [172] et donner la grandeur suivante :

$$y = \alpha^2 g_p$$

La raie à 21 cm de l'hydrogène est proportionnelle à $\alpha^2 g_p \mu^{-1} R_\infty$. D'un autre côté, la fréquence de transition rotationnelle d'une diatomique est inversement proportionnelle à sa masse réduite M . Ainsi en comparant une transition électronique à une transition ro-vibrationnelle, la comparaison des fréquences hyperfines et rotationnelles est proportionnelle à :

$$\frac{\nu_{\text{hf}}}{\nu_{\text{rot}}} \propto g_p \alpha^2 \frac{M}{m_p} \simeq g_p \alpha^2 \equiv y$$

où la variation de M/m_p est négligée. La contrainte sur y est ensuite directement obtenue en comparant les redshifts de la raie de l'hydrogène et des raies moléculaires.

La raie à 18 cm du radical OH peut aussi être utilisée [173, 174]. L'état fondamental $^2\Pi_{3/2} J = 3/2$ d'OH est divisé en deux niveaux en raison du Λ -doubling, qui sont eux-mêmes divisés en deux sous-niveaux hyperfins. Ainsi il y a 2 raies principales ($\Delta F = 0$) et deux raies satellitaires ($\Delta F = 1$). Puisque ces 4 raies sont issues de deux processus physiques différents (Λ -doubling et splitting hyperfin), elles ont la même dépendance de Rydberg mais dépendent de manière différentes de g_p et d' α , on obtient la grandeur :

$$F = g_p (\alpha^2 \mu)^{1,57}$$

Une autre combinaison de constantes [175] peut être obtenue grâce à la comparaison de la structure fine de spectres obtenus dans l'infrarouge lointain avec des transitions rotationnelles qui se comportent respectivement comme $R_\infty \alpha^2$ et $R_\infty \bar{\mu} = R_\infty / \mu$ ce qui permet d'obtenir :

$$F' = \alpha^2 \mu$$

Les deux raies satellitaires de OH à 18 cm sont conjuguées de telle manière qu'elles ont la même forme mais l'une est détectable en émission alors que l'autre l'est en absorption. Cette caractéristique est due à une inversion de population entre niveaux de l'état fondamental et permet de relier les constantes de la manière suivante :

$$G = g_p (\alpha \mu)^{1,85}$$

CHAPITRE V. LA POSSIBLE VARIATION DE LA CONSTANTE DE STRUCTURE FINE

Pour finir, des analyses similaires ont aussi été réalisées avec des spectres d'émission mais en très faible nombre, puisqu'elles sont moins sensibles et plus difficiles à appliquer à des systèmes se trouvant à de grands redshifts. De plus les raies d'émission sont de manière générale assez larges comparées aux raies d'absorption ce qui fait que les erreurs sont plus grandes.

V.2.4.4 Résumé des contraintes issues de l'analyse des spectres d'absorption de quasars

En résumé de cette partie, nous donnons un tableau récapitulatif des contraintes existant sur la variation d' α extraites parmi les dernières études réalisées sur le sujet.

Constante	Méthode	Contrainte ($\times 10^{-5}$)	Redshift	Référence
α	AD	$(-0,5 \pm 1,3)$	2,33-3,08	[152]
	AD	$(-0,15 \pm 0,43)$	1,59-2,92	[153]
	AD	$(-3,09 \pm 8,46)$	1,19-1,84	[154]
	MM	$(-0,57 \pm 0,11)$	0,2-4,2	[176]
	MM	$(0,01 \pm 0,15)$	0,4-2,3	[177]
	SIDAM	$(-0,012 \pm 0,179)$	1,15	[178]
	SIDAM	$(0,566 \pm 0,267)$	1,84	[178]
y	H I - mol	$(-0,16 \pm 0,54)$	0,6847	[179]
	H I - mol	$(-0,2 \pm 0,44)$	0,247	[179]
	CO, CHO ⁺	(-4 ± 6)	0,247	[180]
F	OH - H I	$(0,51 \pm 1,26)$	0,2467	[181]
x	H I - UV	$(-0,63 \pm 0,99)$	0,23-2,35	[182]
	H I - UV	$(-0,17 \pm 0,17)$	3,174	[183]
F'	C II - CO	(1 ± 10)	4,69	[184]
	C II - CO	(14 ± 15)	6,42	[184]
G	OH	$(< 1,1)$	0,247 ; 0,765	[173]
	OH	$(< 1,16)$	0,0018	[173]
	OH	$(-1,18 \pm 0,46)$	0,247	[185]

Tableau V.3 – Résumé des contraintes obtenues grâce à l'analyse des spectres d'absorption de quasars [169].

V.2.5 Constante de structure fine et fond diffus cosmologique

Le fond diffus cosmologique (*Cosmic Microwave Background* : CMB) est un rayonnement composé de photons émis à l'époque de recombinaison de l'hydrogène et de l'hélium lorsque l'Univers n'avait encore qu'environ 300 000 ans. Ce rayonnement électromagnétique correspond au rayonnement d'un corps noir avec une température $T_0 = 2,725$ K et de petites anisotropies. Ces anisotropies dépendent de 3 constantes : G , α et m_e . La constante de structure fine intervient directement dans la dynamique de recombinaison [186, 187] et a donc une incidence sur le spectre du CMB.

Les premières études menées [187, 188] portaient sur la sensibilité qu'il était possible d'atteindre avec les satellites WMAP et Planck et il fut conclu qu'il serait possible d'obtenir une contrainte sur α de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3}$ au moment de la recombinaison *i.e.* à un redshift $z \sim 1000$:

$$|\Delta\alpha/\alpha| \sim (150 \pm 70)10^{-2} - 10^{-3}$$

Le premier essai [189] pour réellement mettre une contrainte fut réalisé à partir des données issues des expériences BOOMERanG et MAXIMA. Les résultats montrèrent que la valeur d' α était plus petite de quelques pour cent dans le passé mais aucune réelle contrainte ne put être obtenue. Une étude qui suivit [190] apporta des améliorations en procédant à une analyse couplée du CMB et du BBN : *Big Bang Nucleosynthesis*, en supposant qu' α est la seule constante qui varie et en incluant 4 paramètres cosmologiques ce qui conduit à :

$$-0,09 < \Delta\alpha < 0,02$$

Une des principales limites de ce type d'analyses repose sur le fait qu'elles dépendent de tous les paramètres cosmologiques ainsi que des conditions initiales, ce qui implique que le résultat sera toujours dépendant du modèle considéré. Une réelle contrainte peut être obtenue à partir du CMB seulement si les paramètres cosmologiques sont connus indépendamment. L'étude [191] en vient donc à conclure que les données tirées de l'analyse du spectre du CMB seules ne peuvent permettre de déterminer la valeur d' α qu'avec une précision maximum de 0,1 %.

V.2.6 Constante de structure fine et nucléosynthèse primordiale

Enfin, le modèle de nucléosynthèse primordiale (*Big Bang Nucleosynthesis* : BBN) [192], permet de tester presque toutes les constantes fondamentales à un redshift $z \sim 10^8$. Cela le rend très intéressant mais il est difficile de déterminer le rôle exact de chaque constante.

V.2.7 Conclusion

Il existe donc une grande variété de méthodes visant à estimer la variation qui a pu avoir lieu ou non de la constante de structure fine. Beaucoup de systèmes différents sont accessibles et permettent d'accéder à des combinaisons différentes des constantes, en utilisant une grande partie du spectre électromagnétique : de l'IR lointain jusqu'à l'UV-visible et aux ondes radios.

Pour le moment une seule et unique analyse revendique une variation de la constante de structure fine (Keck/HIRES) alors que l'étude « concurrente » (VLT/UVES) n'en a pas observée.

Il est donc clairement visible que ce problème est un problème complexe qui peut mobiliser un grand nombre de domaines et entre autres la chimie théorique.

Chapitre VI

Etude de l'influence d' α sur le spectre de molécules diatomiques

Comme nous venons de le voir, les observations permettent de remonter de plus en plus loin dans le temps en utilisant entre autres la lumière provenant des quasars dans le but d'obtenir des spectres d'absorption qui permettront ensuite de savoir, par comparaison avec les spectres de laboratoire, si la valeur d' α a évolué sur la période considérée ou non. L'influence de la variation d' α a été étudiée dans le cas des signatures spectrales atomiques ; à notre connaissance, il n'existe pas de données disponibles pour les molécules diatomiques. La nécessité de disposer d'indications pour ces systèmes se faisant ressentir, nous nous sommes, dans cette seconde partie, appliqués à les calculer.

α est une constante qui ne joue pas, de façon historique, un rôle analogue dans toutes les communautés. C'est une grandeur « naturelle » qui intervient en physique atomique (du fait de son rôle dans l'expression de l'énergie de l'atome d'hydrogène, à tous niveaux) ou en physique nucléaire, mais elle n'est pas un paramètre « naturel » pour le chimiste quanticien moléculaire. Ainsi un code de calcul atomique pourra-t-il être construit et développé autour de α . Mais ce n'est pas le cas des codes de chimie quantique, lesquels ne font pas explicitement référence à α mais seulement à l'ensemble des grandeurs sur lesquelles elle est construite. La première étape a donc été de modifier plusieurs routines de calcul pour permettre la variation du paramètre α au sein du logiciel MOLPRO [193], les calculs suivants ayant tous été réalisés au moyen de ce logiciel. Nous allons donc présenter dans un premier temps la façon dont cela a été réalisé, ce travail ayant été effectué en collaboration avec J. Toulouse du Laboratoire de Chimie Théorique, puis nous présenterons les résultats obtenus et donc l'influence que peut avoir une variation d' α sur le spectre électronique vertical de molécules diatomiques.

VI.1 Variation d' α dans le cadre du modèle non-relativiste

L'implémentation du paramètre α a en premier lieu été effectuée dans le cadre du modèle non-relativiste.

VI.1.1 Cas des hydrogénoïdes

Dans le cas particulier des hydrogénoïdes et en se plaçant dans le référentiel du noyau, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Rappelons que la constante de structure fine s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (\text{VI.1})$$

D'où :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Z\alpha\hbar c}{r} \quad (\text{VI.2})$$

Cette équation montre qu'il est d'un point de vue numérique et algorithmique aisé d'étudier, à ce niveau, les variations d' α : il « suffit » de remettre à l'échelle les valeurs numériques des intégrales d'interaction noyau-électron.

Après factorisation, l'Hamiltonien devient :

$$\hat{H} = \alpha^2 \left(\frac{-\hbar^2}{\alpha^2 2m_e} \Delta - \frac{Z\hbar c}{r\alpha} \right)$$

Pour un hydrogénoïde, l'énergie s'écrit :

$$E_n = \frac{Z^2 e^4 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 2n^2}$$

Soit, en faisant intervenir la constante de structure fine :

$$E_n = Z^2 \alpha^2 \frac{m_e c^2}{2n^2} \quad (\text{VI.3})$$

Cette expression révèle alors la dépendance linéaire de l'énergie pour tous les états en α^2 .

En posant s, facteur de scaling défini par :

$$s = \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad (\text{VI.4})$$

pour lequel α_0 représente la valeur de la constante telle qu'elle est connue aujourd'hui en laboratoire et α la valeur à l'époque de l'émission, l'expression de l'énergie devient alors :

$$E_n = Z^2(\alpha_0)^2 \frac{m_e c^2}{2n^2} \quad (\text{VI.5})$$

VI.1.2 Choix de la base : cas de l'hydrogène

Selon l'équation (VI.3), expression analytique exacte, l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène varie linéairement en fonction de α^2 et donc également en fonction de s^2 (équations (VI.4) et (VI.5)).

Nous allons vérifier cette dépendance en s^2 dans le cas de cet atome au moyen de calculs HF/aug-cc-pVQZ. La courbe $E_1=f(s^2)$ figure en trait plein sur la figure VI.1.

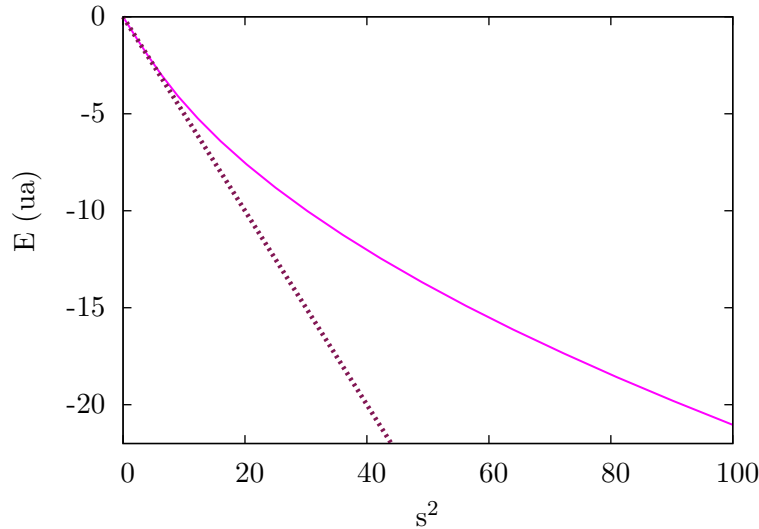


Figure VI.1 – Courbe représentant l'énergie du premier niveau de l'atome d'hydrogène en fonction du paramètre s^2 obtenue au niveau HF/aug-cc-pVQZ en violet, la droite attendue est représentée en pointillés en violet plus foncé.

Il apparaît clairement que la relation attendue n'est pas vérifiée pour des valeurs de s^2 élevées. Certes, des valeurs si élevées n'ont guère de sens physique et ne seront jamais considérées par la suite. Notons en effet que si nous pouvons nous « amuser » à faire varier α , les théories de physique nucléaire la contraignent à rester raisonnable : avec une constante par exemple dix fois plus élevée (ou ne serait-ce même que 4 % plus élevée) la fusion ne se produirait plus dans les étoiles et aucun élément lourd n'y serait formé [194].

En fait, l'explication du non-respect de l'équation (VI.5) est purement numérique et s'explique facilement si on revient à l'équation (VI.3). Cette équation implique que si

α diminue, l'interaction électron-noyau s'affaiblit. Au contraire, si α augmente, elle se renforce. Ainsi :

- quand α diminue, les électrons sont plus diffus et s'éloignent du noyau :
 - les électrons deviennent alors moins difficiles à arracher, ce qui entraîne une diminution de l'énergie d'ionisation ;
 - il est alors nécessaire d'utiliser une base d'orbitales atomiques comportant des fonctions diffuses (petits exposants radiaux).
- quand α augmente, les électrons sont plus contractés et se rapprochent du noyau :
 - les électrons deviennent alors plus difficiles à arracher, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie d'ionisation ;
 - il est alors nécessaire d'utiliser une base d'orbitales atomiques comportant des fonctions très contractées (grands exposants radiaux).

D'après la figure VI.1, la base aug-cc-pVQZ permet une bonne description lorsque les valeurs du paramètre s^2 sont petites grâce à sa partie « aug » qui permet d'inclure des orbitales diffuses. Au contraire, lorsque s^2 devient grand, la partie « pVQZ » ne décrit pas suffisamment bien le coeur.

Il nous faut donc rajouter à la base d'orbitales considérée des fonctions contractées permettant de rendre compte du comportement électronique à courte distance du noyau. L'extension des bases de valence usuelles à de telles situations existe : on peut par exemple citer le cas des bases IGLO-II ou IGLO-III [195] dédiées au traitement des signatures RPE ou RMN.

Nous choisissons ici une autre approche consistant à considérer des bases *even-tempered* qui permettent de générer à la demande des bases d'OA présentant une gamme de fonctions permettant de décrire de façon cohérente et équilibrée le comportement de l'électron, que ce soit proche du noyau ou bien à distance éloignée. Dans ce cas précis, seules des orbitales de type s ont été prises en compte en partant d'un exposant central égal à 1,0 et en prenant un coefficient multiplicatif égal à 2,5 jusqu'à obtenir 20 fonctions de bases. Il est visible sur la figure VI.2 qu'une droite est obtenue, ce qui permet d'affirmer que la base even-tempered choisie retranscrit parfaitement la dépendance linéaire de l'énergie en s^2 , sur l'ensemble de ses valeurs, grandes ou petites.

Par la suite nous utiliserons tout de même la base aug-cc-pVQZ. En effet, en ne traçant la droite obtenue précédemment (figure VI.1) que pour de petites variations de s^2 , de l'ordre de 10^{-1} (*cf.* figure VI.3), la linéarité est conservée. Ainsi, à fortiori, pour les variations de s qui nous intéresseront ensuite et qui seront de l'ordre de 10^{-5} , cette base permet de retrouver le comportement attendu de l'énergie.

(En effet, la variation relative obtenue par Webb est de l'ordre de 10^{-5} : $\Delta\alpha/\alpha = 10^{-5}$. Or selon notre terminologie $\Delta\alpha/\alpha = \Delta s/s$ avec $s \simeq 1$, ce qui donne $\Delta s \simeq 10^{-5}$.)

L'expression de la fonction asymptotique est un autre point venant s'ajouter aux arguments en faveur de l'utilisation de la base aug-cc-pVQZ puisque qu'elle est identique à celle obtenue dans le cas de la base even-tempered : $y = -0,5 + 0,0002$.

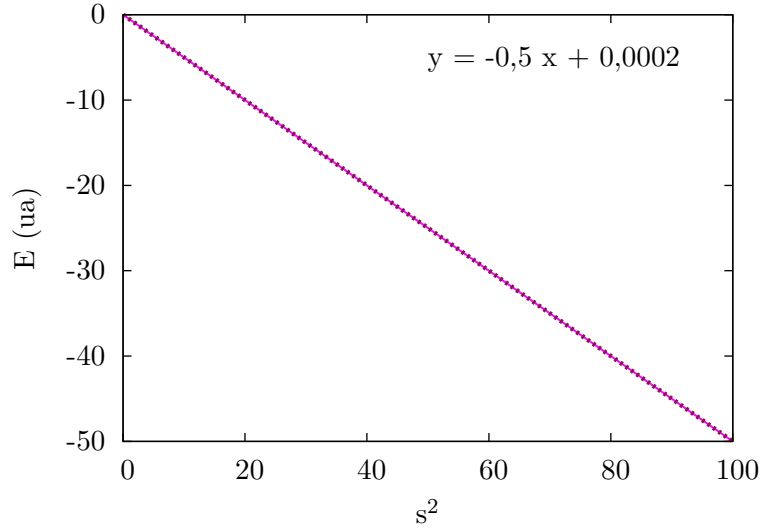


Figure VI.2 – Courbe représentant l'énergie du premier niveau de l'atome d'hydrogène en fonction du paramètre s^2 obtenue au niveau HF/even-tempered en trait plein, la droite attendue est représentée en pointillés en violet plus foncé.

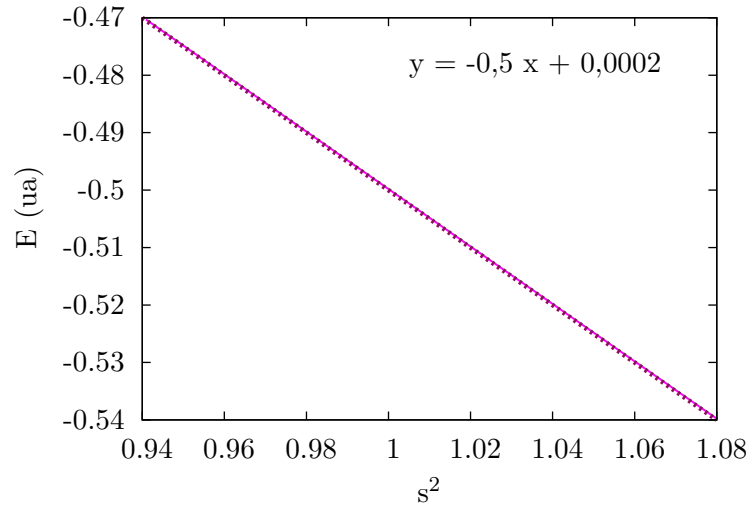


Figure VI.3 – Zoom sur la courbe $E_1 = f(s^2)$ dans le cas HF/aug-cc-pVQZ pour de petites valeurs de s^2 en violet, la droite attendue est représentée en pointillés en violet plus foncé.

VI.1.3 Cas des systèmes polyélectroniques

L'implémentation d' α au sein du programme a ensuite été élargie au cas des systèmes polyélectroniques, atomiques ou moléculaires.

Pour un atome, ayant un noyau de charge Z avec un total de N électrons, l'hamiltonien s'écrit, en se plaçant dans le référentiel nucléaire :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

L'Hamiltonien peut alors être ré-exprimé en fonction de la constante de structure fine, ce qui donne :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{\alpha \hbar c Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{\alpha \hbar c}{r_{ij}}$$

En fonction de s , l'expression finale de l'hamiltonien devient :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{s \alpha_0 \hbar c Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{s \alpha_0 \hbar c}{r_{ij}}$$

Il suffit donc en pratique de mettre à l'échelle les intégrales électrons-noyaux et les intégrales bi-électroniques. Pour une molécule, on procède de façon analogue avec les intégrales de répulsion nucléaire.

VI.1.4 Influence de la variation d' α sur la géométrie

Dans le cas des molécules, un test préliminaire a été nécessaire afin d'étudier l'influence de la variation d' α sur la géométrie.

VI.1.4.1 Test à géométrie optimisée

Un premier test a été réalisé en optimisant la géométrie de la molécule CH pour différentes valeurs du paramètre s . Les résultats obtenus au niveau MRCI/aug-cc-pVQZ sont résumés dans le tableau VI.1

s	$d_{\text{C-H Opt}} (\text{\AA})$	$\Delta (\text{\AA})$
0,99999	1,12055	1×10^{-5}
0,999999	1,12054	0
1	1,12054	0
1,000001	1,12053	1×10^{-5}
1,00001	1,12052	2×10^{-5}

Tableau VI.1 – Variation de la géométrie d'équilibre en fonction de la variation du paramètre s pour la molécule CH. Les variations de distance sont notées Δ et sont calculées par rapport à la distance obtenue dans le cas d'une variation nulle de la constante de structure fine ($s=1$).

Avec ces valeurs, il est visible qu'une variation de la valeur d' α d'environ 10^{-5} , qui est un des ordres de grandeurs qui nous considérerons par la suite, n'influe pas sur les distances d'équilibre.

VI.1.4.2 Test à géométrie fixée

Un second test a été réalisé à géométrie fixée pour différentes distances CH et pour une valeur donnée du paramètre s , prise ici égale à 0,99999. Un tel test est nécessaire car par la suite, une distance internucléaire devra être choisie et bloquée lors des variations du paramètre s . Dans notre cas, les distances choisies sont celles données par Huber et Herzberg [196] pour les états fondamentaux considérés.

La courbe obtenue dans le cas de CH est représentée sur la figure VI.4. D'après [196], la distance C-H est de 1,1199 \AA pour l'état fondamental. Différentes valeurs de distances ont donc été prises autour de cette valeur et ont permis de tracer une courbe dont le minimum correspond à une distance de 1,1204 \AA . La variation dans le cas de $s=0,99999$ est donc de 0,0005 \AA par rapport à la valeur expérimentale.

Avec cette très faible valeur de variation, il peut être conclu que la variation de la distance d'équilibre pour une variation de s de l'ordre de 10^{-5} est négligeable et ne sera donc pas à prendre en compte. Les calculs montrent que ce problème n'est plus négligeable et ne doit être considéré qu'à partir de variations d' α de l'ordre de 10^{-1} .

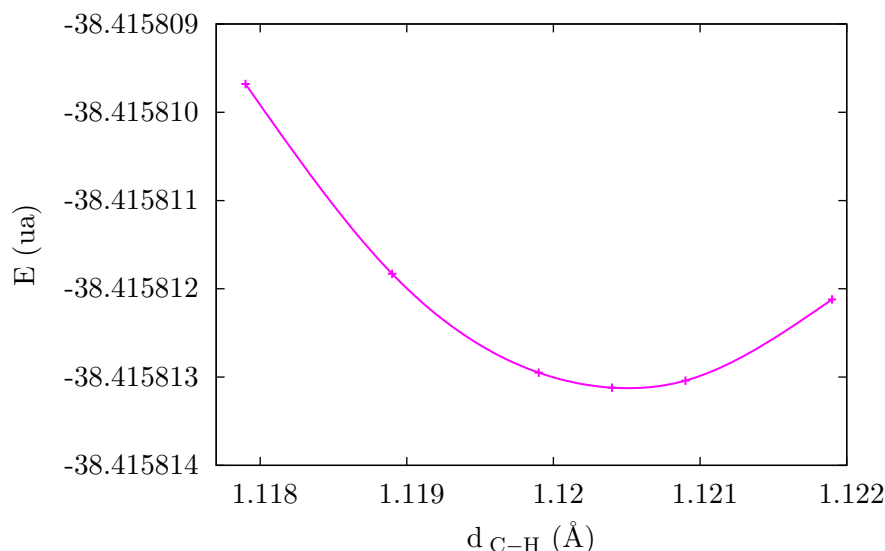


Figure VI.4 – Courbe représentant l'énergie en fonction de la distance C-H pour une valeur du paramètre s fixée à 0,99999.

Les calculs seront réalisés par la suite en bloquant la distance à l'équilibre et en prenant une valeur égale à la valeur expérimentale (*cf.* [196]).

VI.1.5 Validation du calcul des spectres électroniques

Avant de regarder l'effet que peuvent avoir des variations d' α sur les transitions électroniques, une étape de validation du calcul de ces transitions a été nécessaire. Les calculs ont été réalisés au niveau MRCI/aug-cc-pVQZ avec correction de Davidson puisque c'est ce niveau de calcul que nous utiliserons par la suite. Il est à noter que ces tests ont été effectués en considérant une variation nulle de la constante de structure fine ($s=1$) afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à l'expérience.

Les calculs ont été réalisés pour toutes les molécules diatomiques pour lesquelles nous envisagerons par la suite une variation d' α à savoir : CH, CH⁺, NH, OH, CO, H₂, BeH et LiH.

Les comparaisons sont réalisées par rapport aux valeurs expérimentales regroupées par Huber et Herzberg [196]. L'espace actif choisi est dans chaque cas l'espace de valence.

Les transitions électroniques calculées sont toutes des transitions verticales depuis l'état fondamental (la figure VI.5, représente par exemple les transitions électroniques calculées

depuis l'état fondamental dans le cas de CH).

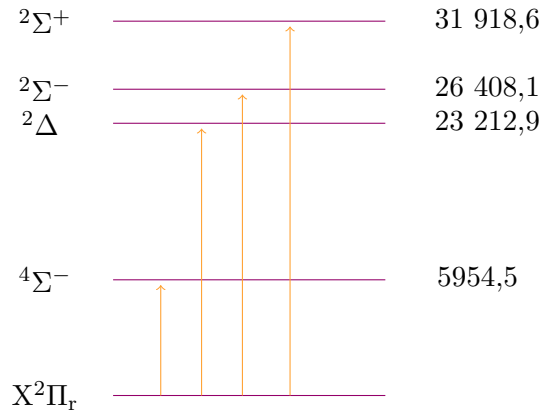


Figure VI.5 – Transitions électroniques calculées dans le cas de la molécule CH. Les énergies de transition sont données en cm^{-1} .

Il est aussi à noter qu'ici et par la suite seules les transitions comprises entre 0 et environ $30\,000\text{ cm}^{-1}$ seront prises en compte. En effet, dans le cadre de la spectroscopie électronique le domaine spectral usuel s'étend du proche IR au proche UV ($10\,000\text{ cm}^{-1}$ - $30\,000\text{ cm}^{-1}$).

Les tableaux qui suivent regroupent les valeurs calculées des transitions électroniques notées T_e et données en cm^{-1} ainsi que les données issues de l'expérience, elles aussi données en cm^{-1} , et enfin le pourcentage d'erreur calculé grâce à l'expression (VI.6) où la valeur de référence correspond à la valeur expérimentale.

$$\%d'erreur = \frac{\text{valeur calculée} - \text{valeur référence}}{\text{valeur référence}} \times 100. \quad (\text{VI.6})$$

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE
MOLECULES DIATOMIQUES

CH s=1			
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	Expérience	% d'erreur
$^2\Pi$	0	0	-
$^4\Sigma^-$	5954,711	5844	1,894
$^2\Delta$	23213,421	23189,8	0,102
$^2\Sigma^-$	26408,511	26044	1,400
$^2\Sigma^+$	31919,286	31801,5	0,370

CH^+ s=1			
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	Expérience	% d'erreur
$^1\Sigma^+$	0	0	-
$^3\Pi^+$	9565,365	9200	3,971
$^1\Pi$	24805,863	24111	2,882
$^3\Sigma^-$	39425,415	38200	3,208

NH s=1			
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	Expérience	% d'erreur
$^3\Sigma^-$	0	0	-
$^1\Delta$	12697,286	12566	1,045
$^1\Sigma^+$	21308,919	21202	0,504
$^3\Pi_i$	29746,707	29807,4	-0,204

CO s=1			
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	Expérience	% d'erreur
$^1\Sigma^+$	0	0	-
$^3\Pi_r$	51058,721	48686,7	4,872

VI.1. VARIATION D' α DANS LE CADRE DU MODÈLE NON-RELATIVISTE

H ₂ s=1			
	T _e (cm ⁻¹)	Expérience	% d'erreur
¹ Σ _g ⁺	0	0	-
¹ Σ _u ⁺	102773,620	91700	12,076
¹ Π _u	112813,560	100089	12,713

OH s=1			
	T _e (cm ⁻¹)	Expérience	% d'erreur
² Π	0	0	-
² Σ ⁺	33315,492	32684,1	1,932
² Σ ⁺	65346,100	69774	-6,346
² Σ ⁻	79727,761	82130	-2,925

BeH s=1			
	T _e (cm ⁻¹)	Expérience	% d'erreur
² Σ ⁺	0	0	-
² Π _r	19963,307	20033,19	-0,349

LiH s=1			
	T _e (cm ⁻¹)	Expérience	% d'erreur
¹ Σ ⁺	0	0	-
¹ Σ ⁺	29176,643	26516	10,034
² Π	37186,796	34912	6,516

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE MOLECULES DIATOMIQUES

L'atome de magnésium neutre étant aussi utilisé dans la partie suivante afin de tester l'influence de variations d' α dans le cas d'un atome, nous avons également calculé son spectre électronique (la figure VI.6 représente les transitions considérées).

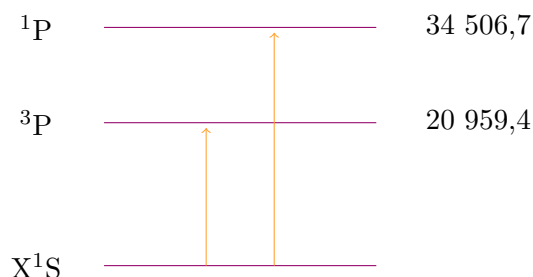


Figure VI.6 – Transitions électroniques calculées dans le cas de Mg. Les énergies de transition sont données en cm^{-1} .

Il est à noter que dans le cas de cet atome, les valeurs expérimentales reportées dans le tableau correspondent à la moyenne pondérée des valeurs données par C. Moore [197–199] pour les multiplets de structure fine.

Mg s=1			
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	Expérience	% d'erreur
^1S	0	0	-
^3P	20959,423	21890,816	4,255
^1P	34506,741	35051,36	1,554

Dans tous les cas, les valeurs montrent une très bonne correspondance avec les données expérimentales, le pourcentage d'erreur entre les valeurs calculées et l'expérience étant inférieur à 10 % dans tous les cas, voire très souvent inférieur à 2 %. Les spectres calculés étant des spectres verticaux, cela peut expliquer cette différence par rapport aux spectres expérimentaux.

Ces valeurs étant satisfaisantes et le but de cette étude n'étant pas de reproduire les valeurs des spectres expérimentaux mais de calculer des déplacements de raies, les comparaisons seront faites par la suite par rapport à notre propre spectre de référence calculé pour s=1.

VI.1.6 Etude de l'effet de la variation d' α

Des tests de l'influence d'une variation d' α sur les spectres électroniques dans le cas du modèle non-relativiste ont donc été réalisés afin de tester l'implémentation de la routine de variation de cette constante au sein du programme MOLPRO.

Pour réaliser les tests nous avons choisi de prendre un compte un atome, le magnésium neutre, et une molécule diatomique, CH.

Les calculs ont été réalisés au niveau MRCI/aug-cc-pVQZ en ajoutant la correction de Davidson. L'espace actif est composé des orbitales 3s 3p 4s en ce qui concerne le magnésium. Dans le cas de CH, c'est l'espace de valence qui a été choisi en tant qu'espace actif. Toutes les transitions calculées sont des transitions verticales.

Les variations de la constante de structure fine considérées sont de l'ordre 10^{-5} puisque c'est l'ordre de grandeur obtenu par Webb [127], des variations de l'ordre de 10^{-4} , 10^{-6} et 10^{-7} ont également été considérées pour ces tests. Les calculs réalisés dans la section VI.1.5 en considérant une variation nulle de la constante de structure fine ($s=1$) servant de référence, nous les avons redonnés ici par souci de commodité de lecture (Tableaux VI.2 et VI.8).

Les tableaux obtenus après variation d' α (Tableaux VI.3, VI.4, VI.9 et VI.10) regroupent les valeurs des transitions électroniques T_e données à la fois en cm^{-1} et en Å, ainsi que le pourcentage de variation calculé par rapport à la valeur de transition de référence obtenue pour $s=1$ (équation (VI.6), la valeur calculée correspondant à une valeur de s différente de 1 et la valeur de référence étant celle obtenue pour $s=1$), ainsi que la valeur du déplacement (*Shift*) donné en cm^{-1} et en Å, ce dernier étant calculé comme la différence : $Shift = T_{e(s \neq 1)} - T_{e(s=1)}$.

Les résultats obtenus pour des valeurs de s égales à 0,99999 et 1,00001, regroupés dans les tableaux VI.3, VI.4, VI.9 et VI.10, montrent des variations très faibles par rapport à la valeur de référence ($s=1$) puisqu'elles sont de l'ordre de 10^{-3} dans les deux cas, quelle que soit la transition considérée. De la même manière, la valeur du déplacement par rapport à la valeur de référence est dans tous les cas de l'ordre de 10^{-1} cm^{-1} ce qui est faible, mais mesurable en laboratoire.

Nous avons donc décidé de tester une valeur plus grande ($s=1,0001$) afin de voir si celle-ci peut avoir un effet plus notable sur le spectre, et deux variations plus faibles $s=1,000001$ et $s=1,00000001$. Les résultats sont regroupés dans les tableaux VI.5, VI.6 et VI.7 pour Mg et VI.11, VI.12 et VI.13 pour CH.

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE MOLECULES DIATOMIQUES

Dans le cas d'une valeur de s égale à 1,0001, les variations par rapport à la valeur de référence restent faibles mais les valeurs des déplacements sont plus élevés que dans les cas $s=0,99999$ ou 1,00001. En revanche, et comme attendu, dans le cas de valeurs de s égales à 1,000001 et 1,0000001 les valeurs de variation et de déplacement obtenues sont encore plus faibles.

VI.1. VARIATION D' α DANS LE CADRE DU MODÈLE NON-RELATIVISTE

Mg s=1				
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	Expérience	% d'erreur
¹ S	0	0	0	-
³ P	20959,423	4771,124	21890,816	4,255
¹ P	34506,741	2897,984	35051,36	1,554

Tableau VI.2 – Valeurs obtenues dans le cas de l'atome de magnésium neutre Mg pour une valeur de s=1.

Mg s=0,99999					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
¹ S	0	0	0	0	0
³ P	20959,004	4771,219	$-2,000 \times 10^{-3}$	$-4,192 \times 10^{-1}$	$9,542 \times 10^{-2}$
¹ P	34506,051	2898,042	$-2,000 \times 10^{-3}$	$-6,901 \times 10^{-1}$	$5,796 \times 10^{-2}$

Tableau VI.3 – Valeurs obtenues dans le cas de l'atome de magnésium neutre Mg pour une variation de l'ordre de 10^{-5} , s=0,99999.

Mg s=1,00001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
¹ S	0	0	0	0	0
³ P	20959,842	4771,028	$2,000 \times 10^{-3}$	$4,192 \times 10^{-1}$	$-9,542 \times 10^{-2}$
¹ P	34507,431	2897,927	$2,000 \times 10^{-3}$	$6,901 \times 10^{-1}$	$-5,796 \times 10^{-2}$

Tableau VI.4 – Valeurs obtenues dans le cas de l'atome de magnésium neutre Mg pour une variation de l'ordre de 10^{-5} , s=1,00001.

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE
MOLECULES DIATOMIQUES

Mg s=1,0001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
^1S	0	0	0	0	0
^3P	20963,615	4770,170	$2,000 \times 10^{-2}$	4,192	$-9,541 \times 10^{-1}$
^1P	34513,643	2897,405	$2,000 \times 10^{-2}$	6,902	$-5,795 \times 10^{-1}$

Tableau VI.5 – Valeurs obtenues dans le cas de l'atome de magnésium neutre Mg pour une variation de l'ordre de 10^{-4} , s=1,0001.

Mg s=1,000001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
^1S	0	0	0	0	0
^3P	20959,465	4771,114	$-2,000 \times 10^{-4}$	$4,192 \times 10^{-2}$	$-9,542 \times 10^{-3}$
^1P	34506,810	2897,979	$-2,000 \times 10^{-4}$	$6,901 \times 10^{-2}$	$-5,796 \times 10^{-3}$

Tableau VI.6 – Valeurs obtenues dans le cas de l'atome de magnésium neutre Mg pour une variation de l'ordre de 10^{-6} , s=1,000001.

Mg s=1,000001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
^1S	0	0	0	0	0
^3P	20959,427	4771,123	$2,000 \times 10^{-5}$	$4,192 \times 10^{-3}$	$-9,542 \times 10^{-4}$
^1P	34506,748	2897,984	$2,000 \times 10^{-5}$	$6,901 \times 10^{-3}$	$-5,796 \times 10^{-4}$

Tableau VI.7 – Valeurs obtenues dans le cas de l'atome de magnésium neutre Mg pour une variation de l'ordre de 10^{-7} , s=1,0000001.

VI.1. VARIATION D' α DANS LE CADRE DU MODÈLE NON-RELATIVISTE

CH s=1				
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	Expérience	% d'erreur
$^2\Pi$	0	0	0	-
$^4\Sigma^-$	5954,711	16793,426	5844	1,894
$^2\Delta$	23213,421	4307,853	23189,8	0,102
$^2\Sigma^-$	26408,511	3786,658	26044	1,400
$^2\Sigma^+$	31919,286	3132,902	31801,5	0,370

Tableau VI.8 – Valeurs obtenues dans le cas de la molécule CH pour une valeur de s=1.

CH s=0,99999					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	0	0	0
$^4\Sigma^-$	5954,592	16793,762	$-2,000 \times 10^{-3}$	$-1,191 \times 10^{-1}$	$3,359 \times 10^{-1}$
$^2\Delta$	23212,957	4307,939	$-2,000 \times 10^{-3}$	$-4,643 \times 10^{-1}$	$8,616 \times 10^{-2}$
$^2\Sigma^-$	26407,983	3786,734	$-2,000 \times 10^{-3}$	$-5,282 \times 10^{-1}$	$7,573 \times 10^{-2}$
$^2\Sigma^+$	31918,648	3132,965	$-2,000 \times 10^{-3}$	$-6,384 \times 10^{-1}$	$6,266 \times 10^{-2}$

Tableau VI.9 – Valeurs obtenues dans le cas de la molécule CH pour une variation de l'ordre de 10^{-5} , s=0,99999.

CH s=1,00001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	0	0	0
$^4\Sigma^-$	5954,830	16793,090	$2,000 \times 10^{-3}$	$1,191 \times 10^{-1}$	$-3,359 \times 10^{-1}$
$^2\Delta$	23213,885	4307,767	$2,000 \times 10^{-3}$	$4,643 \times 10^{-1}$	$-8,616 \times 10^{-2}$
$^2\Sigma^-$	26409,039	3786,582	$2,000 \times 10^{-3}$	$5,282 \times 10^{-1}$	$-7,573 \times 10^{-2}$
$^2\Sigma^+$	31919,924	3132,840	$2,000 \times 10^{-3}$	$6,384 \times 10^{-1}$	$-6,266 \times 10^{-2}$

Tableau VI.10 – Valeurs obtenues dans le cas de la molécule CH pour une variation de l'ordre de 10^{-5} , s=1,00001.

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE
MOLECULES DIATOMIQUES

CH s=1,0001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	0	0	0
$^4\Sigma^-$	5955,902	16790,068	$2,000 \times 10^{-2}$	1,191	-3,358
$^2\Delta$	23218,064	4306,991	$2,000 \times 10^{-2}$	4,643	-0,861
$^2\Sigma^-$	26413,793	3785,901	$2,000 \times 10^{-2}$	5,282	-0,757
$^2\Sigma^+$	31925,670	3132,276	$2,000 \times 10^{-2}$	6,384	-0,626

Tableau VI.11 – Valeurs obtenues dans le cas de la molécule CH pour une variation de l'ordre de 10^{-4} , s=1,0001.

CH s=1,000001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	0	0	0
$^4\Sigma^-$	5954,723	16793,393	$2,000 \times 10^{-4}$	$1,191 \times 10^{-2}$	$-3,359 \times 10^{-2}$
$^2\Delta$	23213,467	4307,844	$2,000 \times 10^{-4}$	$4,643 \times 10^{-2}$	$-8,616 \times 10^{-3}$
$^2\Sigma^-$	26408,564	3786,650	$2,000 \times 10^{-4}$	$5,282 \times 10^{-2}$	$-7,573 \times 10^{-3}$
$^2\Sigma^+$	31919,350	3132,896	$2,000 \times 10^{-4}$	$6,384 \times 10^{-2}$	$-6,266 \times 10^{-3}$

Tableau VI.12 – Valeurs obtenues dans le cas de la molécule CH pour une variation de l'ordre de 10^{-6} , s=1,000001.

CH s=1,0000001					
	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{\AA})$	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	0	0	0
$^4\Sigma^-$	5954,712	16793,423	$2,000 \times 10^{-5}$	$1,191 \times 10^{-3}$	$-3,359 \times 10^{-3}$
$^2\Delta$	23213,426	4307,852	$2,000 \times 10^{-5}$	$4,643 \times 10^{-3}$	$-8,616 \times 10^{-4}$
$^2\Sigma^-$	26408,516	3786,657	$2,000 \times 10^{-5}$	$5,282 \times 10^{-3}$	$-7,573 \times 10^{-4}$
$^2\Sigma^+$	31919,292	3132,902	$2,000 \times 10^{-5}$	$6,384 \times 10^{-3}$	$-6,266 \times 10^{-4}$

Tableau VI.13 – Valeurs obtenues dans le cas de la molécule CH pour une variation de l'ordre de 10^{-7} , s=1,0000001.

VI.1.7 Facteur d'échelle

Ces calculs illustrent l'implémentation de la routine de variation de la constante de structure fine dans le cadre du modèle non-relativiste au sein du logiciel MOLPRO. Cependant faire varier α sans inclure le spin-orbite ne revient qu'à ajouter un facteur d'échelle comme nous l'avons montré dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie de tous les états étant simplement proportionnelle à α^2 . La démonstration réalisée dans le cas des hydrogénoïdes par souci de simplicité est en réalité totalement transposable dans le cas des atomes et molécules en général, il est d'ailleurs possible d'en proposer une alternative.

Considérons l'équation de Schrödinger écrite en unités atomiques :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Z}{r}\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

au sein de laquelle nous pouvons introduire la nouvelle variable $\tilde{r}=\mathbf{r}/\lambda$, où λ est un paramètre sans dimension :

$$\left(-\frac{1}{2\lambda^2}\nabla_{\tilde{\mathbf{r}}}^2 - \frac{Z}{\lambda\tilde{r}}\right)\Psi(\lambda\tilde{\mathbf{r}}) = E\Psi(\lambda\tilde{\mathbf{r}})$$

ce qui donne après factorisation de λ^2 :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\tilde{\mathbf{r}}}^2 - \frac{\lambda Z}{\tilde{r}}\right)\Psi(\lambda\tilde{\mathbf{r}}) = \lambda^2 E\Psi(\lambda\tilde{\mathbf{r}})$$

Ce qui signifie que : $\Psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \lambda^{3/2}\Psi(\lambda\mathbf{r})$ (le facteur $\lambda^{3/2}$ venant de la condition de normalisation) et $E_{\lambda} = \lambda^2 E$ sont les états propres et valeurs propres de l'équation de Schrödinger où le potentiel est remis à l'échelle par λ :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\lambda Z}{r}\right)\Psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = E_{\lambda}\Psi_{\lambda}(\mathbf{r})$$

Si on prend $\lambda=s$, on retrouve bien l'équation (VI.2).

Cette démonstration s'applique aussi dans le cas des systèmes polyélectroniques (atomiques ou moléculaires) et montre que l'énergie totale suit une loi d'échelle en λ^2 .

Appliqué à nos énergies de transitions, cela revient à dire que, dans le cas général :

$$T_e(s) = T_e(s=1) \times s^2$$

Ainsi l'énergie de transition calculée pour une variation s de la constante de structure

fine revient à multiplier la valeur de la transition obtenue pour la valeur de la constante de structure fine actuelle par s^2 .

VI.1.8 Du point de vue observationnel

Pour ce qui est de la détection expérimentale, la fréquence observée est reliée à la fréquence calculée par le redshift z de la manière suivante :

$$\omega_{obs} = \frac{\omega_{calc}}{1 + z} \quad (VI.7)$$

Nous venons de le voir, dans le cas non-relativiste, la fréquence est proportionnelle à α^2 (ou s^2).

Par conséquent, si α ou le facteur de scaling s varie alors :

$$\omega_{obs} = \frac{s^2 \omega_{calc}^{NR}(s = 1)}{1 + z}$$

où $\omega_{calc}^{NR}(s = 1)$ représente la fréquence calculée non-relativiste (NR) pour une variation nulle d' α .

Ainsi s'il n'existe pas de moyen de déterminer indépendamment le redshift z , la variation d' α ne peut être détectée en utilisant le modèle non-relativiste. En effet, le facteur s est alors absorbé dans le redshift z , suivant :

$$\omega_{obs} = \frac{\omega_{calc}^{NR}(s = 1)}{1 + z'} \quad (VI.8)$$

où $1 + z' = (1 + z)/s^2$, soit $z' = z/s^2$.

La prochaine étape consiste donc à prendre en compte des effets plus fins qui dépendent de manière différente d' α .

VI.2 Variation d' α dans le cadre du modèle relativiste

Il est en fait nécessaire d'inclure les effets relativistes au calcul pour permettre de détecter une variation d' α de manière expérimentale. Nous allons donc maintenant étudier la dépendance en α de ces termes correctifs à l'énergie.

VI.2.1 Expression de l'énergie relativiste

Dans le cadre du modèle relativiste, l'énergie totale d'un système peut être développée selon α^2 , ce qui, à un facteur multiplicatif global s^2 près, donne l'expression :

$$E_\alpha = E_{NR} + \alpha^2 E_{rel}^{(1)} + \alpha^4 E_{rel}^{(2)} + \dots$$

où E_α est l'énergie totale exprimée dans le cadre du modèle relativiste pour une valeur de la constante de structure fine égale à α et où E_{NR} est l'énergie non-relativiste à laquelle sont ajoutées les corrections relativistes (2ème et 3ème termes).

En introduisant le facteur s , l'expression de l'énergie devient :

$$\begin{aligned} E_\alpha &= E_{NR} + s^2 \alpha_0^2 E_{rel}^{(1)} + s^4 \alpha_0^4 E_{rel}^{(2)} + \dots \\ &= (E_{NR} + \alpha_0^2 E_{rel}^{(1)} + \alpha_0^4 E_{rel}^{(2)} + \dots) + \alpha_0^2 E_{rel}^{(1)}(s^2 - 1) + \alpha_0^4 E_{rel}^{(2)}(s^4 - 1) + \dots \\ &= E_{\alpha_0} + \alpha_0^2 E_{rel}^{(1)}(s^2 - 1) + \alpha_0^4 E_{rel}^{(2)}(s^4 - 1) + \dots \end{aligned}$$

où E_{α_0} est l'énergie exprimée dans le cadre du modèle relativiste pour une valeur de la constante de structure fine égale à α_0 .

Puisque $\alpha_0 \simeq 1/137$ est une valeur très faible, il est raisonnable de se contenter d'un développement à l'ordre 2 en α_0 soit à l'ordre 1 en α_0^2 . Ce qui donne :

$$E_\alpha \simeq E_{\alpha_0} + \alpha_0^2 E_{rel}^{(1)}(s^2 - 1)$$

Cette équation peut être ré-écrite de la manière suivante :

$$E_\alpha \simeq E_{\alpha_0} + Q(s^2 - 1)$$

avec :

$$Q = \alpha_0^2 E_{rel}^{(1)}$$

Cette valeur peut alors être déterminée en prenant en compte les corrections relativiste au premier ordre.

VI.2.2 Equation de Dirac et expression des corrections relativistes

La description d'une particule dans le modèle relativiste requiert l'utilisation de 4 coordonnées, 3 d'espace et 1 de temps. L'équation de Schrödinger dépendante du temps n'est pas invariante par transformation de Lorentz puisque des dérivées secondes par rapport

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

aux coordonnées d'espace apparaissent alors que la dérivée par rapport au temps est une dérivée première. Le caractère asymétrique de cette équation n'est donc pas correct du point de vue de la relativité :

$$\left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \mathbf{V} \right] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

où m représente la masse de l'électron.

Pour une particule libre, l'équation de Schrödinger dépendante du temps peut alors être remplacée par l'équation de Dirac :

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (\text{VI.9})$$

où $\boldsymbol{\alpha}$ et β sont des matrices 4×4 . La matrice $\boldsymbol{\alpha}$ est écrite en terme de 3 matrices de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$ de dimension 2×2 qui sont des matrices complexes permettant de représenter le spin des particules. La matrice β est de dimension 2×2 , écrite en terme de la matrice unité \mathbf{I} .

$$\alpha_{x,y,z} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{x,y,z} \\ \sigma_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

En réalité, à un facteur $1/2$ près les matrices $\sigma_{x,y,z}$ peuvent être vues comme des représentations des opérateurs de spin \mathbf{s}_x , \mathbf{s}_y et \mathbf{s}_z respectivement, lorsque les fonctions de spin α et β sont les vecteurs $(1,0)$ et $(0,1)$. L'opérateur de moment \mathbf{p} intervenant également dans l'équation de Dirac a pour expression : $\mathbf{p} = -i\nabla$. Enfin, mc^2 représente l'énergie de la particule libre au repos.

L'équation de Dirac est donc une équation à 4 dimensions et la fonction d'onde relativiste contient par conséquent 4 composantes. Elle est conventionnellement écrite de la manière suivante :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix}$$

où Ψ_L et Ψ_S sont la grande (*Large*) et la petite (*Small*) composante de la fonction d'onde pour lesquelles α et β font référence aux fonctions de spin usuelles. Il est à noter que les parties spatiales de $\Psi_{L\alpha}/\Psi_{L\beta}$ et $\Psi_{S\alpha}/\Psi_{S\beta}$ ne sont pas nécessairement identiques.

Pour les électrons, la grande composante se réduit à la solution de l'équation de Schrödinger lorsque $c \rightarrow \infty$ alors que la petite composante disparaît.

Si un champ électrique (de potentiel électrique \mathbf{V}) est présent, l'expression de l'équation de Dirac non-dépendante du temps devient :

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta' mc^2 + \mathbf{V}] \Psi = E \Psi$$

où

$$\beta' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\mathbf{I} \end{pmatrix}$$

Cette équation à 4 composantes peut alors, selon une transformation [200, 201] que nous ne détaillerons pas ici, se réduire à une équation à 2 composantes appelée équation de Pauli :

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{Z\mathbf{s} \cdot \mathbf{I}}{2m^2c^2r^3} + \frac{Z\pi\delta(r)}{2m^2c^2} \right] \Psi_L = E \Psi_L$$

Les deux premiers termes de cette équation sont les opérateurs d'énergie cinétique et potentielle usuels non-relativistes. Le troisième terme est la correction masse-vitesse qui est due à la dépendance en vitesse de la masse de l'électron. Le terme suivant est le terme spin-orbite (où \mathbf{s} représente le spin de l'électron et \mathbf{I} l'opérateur moment angulaire $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$) et correspond à l'interaction du spin de l'électron avec le champ magnétique généré par son propre mouvement. Enfin, le dernier terme est la correction de Darwin qui peut être vue comme une correction due à l'oscillation à haute fréquence de l'électron autour de sa position moyenne. L'ensemble composé de la correction masse-vitesse et de Darwin est généralement appelé *correction scalaire*.

De la même manière un champ magnétique \mathbf{B} peut être ajouté à cette équation. On définit alors \mathbf{A} comme le potentiel vecteur de ce champ magnétique tel que $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G)$ et dont \mathbf{R}_G est l'origine. A partir de ce dernier est alors défini un opérateur de moment généralisé : $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + \mathbf{A}$.

Dans le cas de systèmes à plusieurs particules, un traitement relativiste complet commence avec un traitement QED¹ du système qui doit être lui aussi complet. Il n'existe pas de manière universelle de réaliser ceci et il est généralement admis qu'il est possible de

1. *Quantum Electrodynamics* ou Théorie de l'électrodynamique quantique, cette théorie permet de combiner deux interactions fondamentales : la force faible et la force électromagnétique

créer un opérateur poly-électronique à partir des opérateurs Dirac $[c\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\pi} + \beta' mc^2]$ mono-électroniques. De même, dans le cas de l'opérateur d'énergie potentielle, les opérateurs mono-électroniques sont sommés pour créer un opérateur total. Ces deux approximations semblent être correctes dans la mesure où les résultats sont en accord avec l'expérience. Il est important, dans le cadre de ce modèle relativiste, de décrire l'interaction électromagnétique puisqu'elle est la seule des quatre interactions fondamentales à intervenir au niveau atomique et moléculaire. Dans le cas non-relativiste, elle est décrite dans la grande majorité des cas par un potentiel coulombien (en unités atomiques) :

$$\mathbf{V}_{Coulomb}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

Cet opérateur, ne dépendant que de la distance entre les particules et non du temps, cette description n'est plus correcte dans le cadre du modèle relativiste. Au sein de la théorie QED, l'interaction coulombienne n'est en fait que le terme d'ordre zéro et l'expression complète de l'interaction électromagnétique peut être développée par rapport à l'inverse de la vitesse de la lumière $1/c$. Ainsi, lorsque les effets relativistes sont importants ou lorsque qu'un haut degré de précision est désiré, la correction à l'ordre 1 (correspondant à un développement jusqu'à $1/c^2$) doit être incluse au sein de l'interaction électron-électron :

$$\mathbf{V}_{elec}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{1}{r_{12}} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right) \right]$$

La correction à l'ordre 1 se trouvant entre parenthèses est connue sous le nom de terme de Breit. La première partie de ce terme, l'interaction de Gaunt, correspond à l'interaction magnétique entre les électrons 1 et 2 alors que la seconde partie inclut un effet de « retard ». En effet, l'interaction entre deux particules distantes est « retardée » par rapport aux interactions entre particules proches en raison de la valeur finie de c .

Un développement en puissances de $1/c$ (ou en puissances de la constante de structure fine $\alpha=1/c$ en unités atomiques) est une approche standard permettant d'obtenir des termes correctifs relativistes. En prenant en compte les spins de l'électron (\mathbf{s}) et du noyau (\mathbf{I}), et en considérant un champ électrique extérieur $\mathbf{F} = -\nabla\phi$ (où ϕ est un potentiel scalaire) ainsi qu'un champ magnétique \mathbf{B} tel que $\mathbf{B} = \nabla\mathbf{A}$, un développement de l'Hamiltonien de Dirac jusqu'à l'ordre $1/c^2$ et comprenant le potentiel de Coulomb-Breit donne le jeu d'opérateurs suivants :

Opérateurs monoélectroniques :

$$\mathbf{H}_e^{Zeeman} = g_e \mu_B \sum_{i=1}^{N_{elec}} \left[\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_i - \frac{1}{2mc^2} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_i) \pi_i^2 \right]$$

$$\mathbf{H}_e^{MV} = -\frac{1}{8m^3c^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \pi_i^4$$

$$\mathbf{H}_e^{SO} = -\frac{g_e \mu_B}{4mc^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} [\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\pi}_i \times \mathbf{F}_i - \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{F}_i \times \boldsymbol{\pi}_i]$$

$$\mathbf{H}_e^{Darwin} = -\frac{1}{8m^2c^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \nabla \cdot \mathbf{F}_i$$

Les termes \mathbf{F}_i et \mathbf{B}_i font référence aux champs magnétique et électrique à la position de la particule i . On trouve parmi ces opérateurs et dans l'ordre, les corrections de Zeeman, masse-vitesse, spin-orbite et de Darwin.

($g_e \mu_B$ est un facteur correctif ajouté au champ quantique puisque le moment magnétique de l'électron n'est pas exactement égal au spin).

Opérateurs biélectroniques :

$$\mathbf{H}_{ee}^{SO} = -\frac{g_e \mu_B}{2mc^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j \neq i}^{N_{elec}} \frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i)}{r_{ij}^3}$$

$$\mathbf{H}_{ee}^{SOO} = -\frac{g_e \mu_B}{mc^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j \neq i}^{N_{elec}} \frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3}$$

$$\mathbf{H}_{ee}^{SS} = -\frac{g_e^2 \mu_B^2}{2c^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j \neq i}^{N_{elec}} \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij})$$

$$\mathbf{H}_{ee}^{Darwin} = -\frac{\pi}{2mc^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j \neq i}^{N_{elec}} \delta(\mathbf{r}_{ij})$$

Sont regroupés dans cette partie, l'opérateur spin-orbite, puis l'opérateur spin-*other*-orbite décrivant l'interaction du spin d'un électron avec le champ magnétique généré par le mouvement des autres électrons, l'opérateur spin-spin et enfin la partie bi-électronique de la correction de Darwin.

Opérateurs électron-noyau :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{ne}^{SO} &= \frac{g_e \mu_B}{2mc^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{noyau}} Z_A \frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{iA} \times \boldsymbol{\pi}_i)}{r_{iA}^3} \\ \mathbf{H}_{ne}^{PSO} &= \frac{\mu_N}{mc^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{noyau}} g_A \frac{\mathbf{I}_A \cdot (\mathbf{r}_{iA} \times \mathbf{p}_i)}{r_{iA}^3} \\ \mathbf{H}_{ne}^{SS} &= -\frac{g_e \mu_B \mu_N}{c^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{noyau}} g_A \left(\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}_A}{r_{iA}^3} - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{iA})(\mathbf{r}_{iA} \cdot \mathbf{I}_A)}{r_{iA}^5} - \frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}_A) \delta(\mathbf{r}_{iA}) \right) \\ \mathbf{H}_{ne}^{Darwin} &= \frac{\pi}{2m^2 c^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{noyau}} Z_A \delta(\mathbf{r}_{iA})\end{aligned}$$

On trouve de la même manière ici la partie à un électron de l'opérateur spin-orbite, l'opérateur spin-orbite paramagnétique, puis l'opérateur spin-spin et enfin l'opérateur de Darwin électron-noyau.

Ces opérateurs sont à utiliser comme des opérateurs perturbatifs de la théorie non-relativiste. Dans le cas de notre étude et au sein du logiciel MOLPRO, en l'absence de champ électromagnétique extérieur, seules les corrections : MV, D1, et SO sont considérées. Nous les résumons ici en donnant leur expression en fonction de α :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}^{MV} &= -\frac{\alpha^2}{8m^3} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \mathbf{p}_i^4 \\ \mathbf{H}^{Darwin} = \mathbf{H}^{D1} &= \frac{\pi \alpha^2}{2m^2} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{noyau}} Z_A \delta(\mathbf{r}_{iA}) \\ \mathbf{H}^{SO} &= \frac{\alpha^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{N_{noyau}} Z_A \frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{iA} \times \mathbf{p}_i)}{r_{iA}^3} - \frac{\alpha^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j \neq i}^{N_{elec}} \frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i)}{r_{ij}^3}\end{aligned}$$

Les deux premiers termes sont scalaires et induisent un déplacement énergétique des états électroniques. Le terme spin-orbite vectoriel va quant à lui induire un éclatement de ces états en niveaux de structure fine.

Il est alors possible de faire varier la constante de structure fine directement au sein de ces effets ou selon une autre manière que nous allons voir maintenant.

VI.2.3 Scaling de la charge élémentaire

Il est aussi possible faire varier α en fixant c et en faisant varier la charge élémentaire e . Dans ce cas nous avons vu que la fonction d'onde non-relativiste peut s'écrire : $\Psi_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^{3/2} \Psi(\lambda \mathbf{r})$.

L'expression du terme correctif masse-vitesse, lorsqu'une nouvelle variable $\tilde{\mathbf{r}} = \lambda \mathbf{r}$ est introduite, devient :

$$\begin{aligned} E_\lambda^{MV} &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \int \Psi_\lambda(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}}^4 \Psi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \int \lambda^{3/2} \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \tilde{\mathbf{r}}} \right)^4 \lambda^{3/2} \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \frac{d\tilde{\mathbf{r}}}{\lambda^3} \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \lambda^4 \int \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \nabla_{\tilde{\mathbf{r}}}^4 \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) d\tilde{\mathbf{r}} \\ &= \lambda^4 E^{MV} \end{aligned}$$

De la même manière, pour le terme de Darwin, on a :

$$\begin{aligned} E_\lambda^{D1} &= \frac{\pi}{2m^2c^2} \lambda Ze \int \Psi_\lambda(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) \Psi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{\pi}{2m^2c^2} \lambda Ze \int \lambda^{3/2} \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) (\lambda^3 \delta(\tilde{\mathbf{r}})) \lambda^{3/2} \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \frac{d\tilde{\mathbf{r}}}{\lambda^3} \\ &= \frac{\pi}{2m^2c^2} \lambda^4 Ze \int \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \delta(\tilde{\mathbf{r}}) \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) d\tilde{\mathbf{r}} \\ &= \lambda^4 E^{D1} \end{aligned}$$

Et enfin pour le terme spin-orbite :

$$\begin{aligned} E_\lambda^{SO} &= -\frac{i\hbar}{2mc^2} \lambda Ze \int \Psi_\lambda(\mathbf{r}) \mathbf{s} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \nabla_{\mathbf{r}} \Psi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{i\hbar}{2mc^2} \lambda Ze \int \lambda^{3/2} \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \mathbf{s} \frac{\lambda^3 \tilde{\mathbf{r}}}{\lambda \tilde{r}^3} (\lambda \nabla_{\tilde{\mathbf{r}}}) \lambda^{3/2} \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \frac{d\tilde{\mathbf{r}}}{\lambda^3} \\ &= -\frac{i\hbar}{2mc^2} \lambda^4 Ze \int \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) \mathbf{s} \frac{\tilde{\mathbf{r}}}{\tilde{r}^3} \nabla_{\tilde{\mathbf{r}}} \Psi(\tilde{\mathbf{r}}) d\tilde{\mathbf{r}} \\ &= \lambda^4 E^{SO} \end{aligned}$$

Ces corrections au premier ordre suivent une loi d'échelle en λ^4 . De plus ceci permet de montrer comme nous l'avons évoqué plus haut qu'il existe un autre moyen de faire varier α pour ces expressions, puisque plutôt que de faire varier α en leur sein il est possible et strictement équivalent de les multiplier par s^4 .

VI.2.4 Expression de la correction relativiste pour une transition électronique

Nous allons définir q , déplacement relativiste qui correspond à la différence des effets relativistes associées à une transition donnée :

$$q(s = 1) = (MV + D1 + SO)_{Etat_1} - (MV + D1 + SO)_{Etat_2} \quad (VI.10)$$

où le premier terme correspond à la somme des corrections relativistes masse-vitesse, de Darwin et spin-orbite pour l'état 1 et où le deuxième terme correspond à la même somme des effets relativiste pour l'état 2. Dans notre cas et par convention, le deuxième état correspondra à l'état fondamental et le premier état sera l'état excité considéré.

En utilisant la notation Q , vue précédemment comme étant la correction relativiste relative à l'énergie d'un état, alors q peut être exprimé de la manière suivante :

$$q(s = 1) = Q_1 - Q_2$$

Ainsi, selon la loi d'échelle en s^4 , faire varier α dans le cas de ce paramètre q revient à écrire :

$$q(s) = q(s = 1) \times s^4$$

La valeur du déplacement relativiste, dans le cas d'une variation de s , revient donc à multiplier par s^4 la valeur de ce déplacement relativiste pour une variation nulle ($s=1$).

VI.2.5 Détection expérimentale

Pour ce qui est du point de vue pratique, dans le cadre de la détection expérimentale, l'expression de la fréquence observée donnée par l'expression (VI.7) devient alors dans le cadre relativiste :

$$\omega_{obs} = \frac{\omega_{calc}^{NR}(s = 1) s^2 + q(s = 1) s^4}{1 + z} \quad (VI.11)$$

$$\omega_{obs} = \frac{s^2 [\omega_{calc}^{NR}(s = 1) + q(s = 1)s^2]}{1 + z} \quad (VI.12)$$

$$\omega_{obs} = \frac{\omega_{calc}^{NR}(s = 1) + q(s = 1)s^2}{1 + z'} \quad (VI.13)$$

où de la même manière que précédemment $1 + z' = (1 + z)/s^2$, soit $z' = z/s^2$

C'est cette formule qui est utilisée dans le cadre de la méthode MM (*Many Multiplets*) pour déterminer l'éventuelle variation de la constante de structure fine. Plusieurs

fréquences, obtenues pour différentes transitions et différents systèmes, sont collectées grâce aux spectres observés en plus d'être déterminées en laboratoire. Un calcul du déplacement relativiste est réalisé, ce qui permet en appliquant la formule (VI.13) de déterminer les paramètres z et s et de donner une estimation de la variation de la constante de structure fine.

VI.2.6 Shift théorique global et shift observable

Pour résumer, nous avons vu dans la partie non-relativiste que :

$$T_e(s) = T_e(s = 1) \times s^2 \quad (\text{VI.14})$$

Nous venons de montrer que, dans le cadre relativiste :

$$q(s) = q(s = 1) \times s^4 \quad (\text{VI.15})$$

Il est alors nécessaire de définir le point de vue adopté, à savoir théorique ou observationnel. En effet, nous venons de voir avec l'équation (VI.13) qu'un facteur s^2 peut se voir absorbé dans le redshift si l'on considère les choses d'un point de vue strictement observationnel. Pourtant il est aussi possible de voir les choses de manière purement théorique (équation (VI.13)) et de ne pas intégrer ce facteur s^2 au redshift. À partir de ce constat il est possible de présenter les résultats de deux manières :

- en considérant un modèle théorique permettant de calculer un décalage théorique global (au sens de la chimie quantique) des énergies de transition ce qui peut s'écrire pour une transition selon :

$$T_e(s) + q(s) = T_e(s = 1) \times s^2 + q(s = 1) \times s^4 \quad (\text{VI.16})$$

- ou selon un modèle observationnel en ne considérant que le décalage observable des énergies de transition, ce qui peut être résumé selon :

$$T_e(s) + q(s) = T_e(s = 1) + q(s = 1) \times s^2 \quad (\text{VI.17})$$

Nous donnerons donc par la suite les valeurs dans les 2 cas : théorique et observationnel. Mais avant de procéder aux calculs à proprement parler, des tests ont été réalisés dans le cas de différents atomes afin de déterminer les valeurs du décalage relativiste q et de les comparer aux valeurs de la littérature.

VI.2.7 Tests de calcul du paramètre q dans le cas des atomes

Des calculs du décalage relativiste q tel qu'il est défini par la formule (VI.10) ont donc été réalisés en considérant différents atomes. Il est à noter que les valeurs des décalages sont et seront par la suite calculés pour une valeur de variation nulle ($s=1$) puisque pour obtenir le résultat dans le cas d'une variation s, il suffit d'appliquer la formule (VI.15). Les résultats sont présentés dans le tableau VI.15. Les calculs ont tous été réalisés au niveau MRCI/aug-cc-pVQZ.

	Transition considérée	Espace actif	q ($s=1$)	Valeurs tirées de la littérature	
Mg	$3s^2 \ ^1S_0 - 3s3p \ ^1P_1$	$3s \rightarrow 3d$	86,6	106	[202]
Mg ⁺	$3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{1/2}$	$3s \rightarrow 3d$	114,7	119,6	[203]
	$3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{3/2}$	$3s \rightarrow 3d$	200,5	211,2	[203]
Cr ⁺	$3d^5 \ ^6S_{5/2} - 3d^44p \ ^6P_{7/2}$	$3d \rightarrow 4p$	-1180,52	-1110	[204]
Fe ⁺	$3d^64s \ a^6D_{9/2} - 3d^64p \ y^6P_{7/2}$	$3d \rightarrow 4p$	1686,5	1398	[202]

Tableau VI.14 – Valeurs des décalages relativistes q ($s=1$) calculées au niveau MRCI/aug-cc-pVQZ dans le cas de différents atomes. La valeur de q est donnée en cm^{-1} .

Les valeurs obtenues semblent en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature et calculer les corrections relativistes au premier ordre avec le logiciel MOLPRO paraît approprié. Cette méthode va également pouvoir être appliquée aux cas des molécules et nous allons donc dans la prochaine partie présenter les résultats permettant d'estimer les décalages spectraux.

VI.3 Influence de la variation d' α sur les spectres de molécules diatomiques

Les molécules choisies ont été sélectionnées selon des critères d'abondance ou parce qu'elles sont des molécules primordiales que l'on sera à même de retrouver en remontant loin dans le temps pour tester la constance d' α sur de grandes périodes.

Ces molécules ont toutes été détectées dans le milieu interstellaire. Lors de ces cal-

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

culs, nous avons respecté la convention prise tout au long de ce chapitre à savoir de ne considérer que des transitions électroniques se trouvant dans le domaine visible à l'exception du cas des molécules primordiales puisque les énergies sont très hautes dès les premières transitions.

Nous avons ainsi étudié les spectres de 9 molécules diatomiques à savoir CH, CH⁺, NH, OH, CO, H₂, BeH, LiH et LiH⁺.

Distance internucléaire Å	
CH	1,1199
CH ⁺	1,1309
NH	1,03621
OH	0,96966
LiH	1,5957
BeH	1.3426
CO	1,128323

Tableau VI.15 – Valeurs des distances internucléaires au sein des molécules diatomiques étudiées telles qu'elles sont données par l'expérience [196]

Dans le cas de LiH⁺, la distance internucléaire ne se trouvant pas dans la littérature, nous l'avons déterminée au niveau MRCI/aug-cc-pVQZ et obtenu une valeur de 2,1328 Å.

Les calculs ont été réalisés au niveau MRCI/aug-cc-pVQZ en considérant l'espace de valence comme espace actif. Les résultats sont donnés à la fois selon le modèle théorique et selon le modèle observationnel. La référence est la même dans les deux cas et est le résultat des calculs obtenus pour une variation nulle de la constante de structure fine (s=1).

De la même manière que précédemment, les tableaux de référence (s=1) regroupent les valeurs calculées des transitions électroniques notées T_e et exprimées à la fois en cm⁻¹ et en Å.

Pour ce qui est des tableaux obtenus après variation d' α :

- pour le modèle théorique les transitions électroniques T_e sont calculées selon la formule (VI.16) et sont données à la fois en cm⁻¹ et en Å ;
- pour le modèle observationnel les transitions électroniques T_e sont calculées selon la formule (VI.17) et sont données elles aussi à la fois en cm⁻¹ et en Å ;

Les autres données sont obtenues grâce à des calculs similaires. On trouve donc au sein de ces tableaux, le pourcentage de variation calculé par rapport à la valeur de transition de référence obtenue pour $s=1$ (en utilisant la formule (VI.6), la valeur de référence est la valeur de la transition obtenue pour $s=1$ et la valeur calculée correspond à celle obtenue pour une valeur de s différente de 1), ainsi que la valeur du déplacement (*Shift*) donné en cm^{-1} et en \AA .

VI.3.1 Calculs préliminaires réalisés pour la molécule CH

Comme dans le cadre du modèle non-relativiste, des tests préliminaires ont été effectués en considérant la molécule CH.

Comme nous l'avions indiqué, le modèle théorique (partie VI.3.1.1) puis le modèle observationnel (partie VI.3.1.2) ont été pris en compte, en considérant dans chaque cas une variation de l'ordre de $\times 10^{-5}$ ($s=0,99999$ et $s=1,00001$), puis deux variations plus faibles de l'ordre de $\times 10^{-6}$ et $\times 10^{-7}$, et pour finir une variation plus grande de l'ordre de $\times 10^{-4}$.

Les remarques faites pour les calculs effectués dans le cadre du modèle non-relativiste sont transposables ici puisque quelle que soit l'approche considérée, les déplacements par rapport à la valeur de référence ($s=1$) sont très faibles dans le cas d'une variation d' α de l'ordre de $\times 10^{-5}$. La comparaison des valeurs obtenues entre les deux approches pour une transition donnée montre que les déplacements sont encore plus faibles dans le cas de l'approche observationnelle. Par exemple, si l'on considère la transition $^2\Pi - ^2\Sigma^+$ pour une valeur de s égale à 1,00001, le déplacement est $6,418 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'approche théorique alors qu'il n'est que de $7,429 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'approche observationnelle.

De la même manière que dans le cadre de l'approche non-relativiste, les valeurs des déplacements calculés diminuent avec la variation d' α ($s=1,000001$ et $s=1,0000001$) et inversement.

CH $s=1$			
	$q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$T_e + q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$T_e + q \text{ (\AA)}$
$^2\Pi$	0	0	0
$^2\Pi$	26,530	26,530	3769304,501
$^4\Sigma^-$	50,200	6318,628	15826,221
$^2\Delta$	38,472	23433,447	4267,405
$^2\Delta$	41,128	23436,103	4266,921
$^2\Sigma^-$	29,054	26369,251	3792,296
$^2\Sigma^+$	37,144	32052,951	3119,838

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLECULES DIATOMIQUES

VI.3.1.1 Du point de vue théorique

CH s=0,99999	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.529	3769455.277	-4.000×10^{-3}	-1.061×10^{-3}	1.508×10^2
$^4\Sigma^-$	6318.500	15826.540	-2.016×10^{-3}	-1.274×10^{-1}	3.190×10^{-1}
$^2\Delta$	23432.978	4267.490	-2.003×10^{-3}	-4.694×10^{-1}	8.549×10^{-2}
$^2\Delta$	23435.633	4267.007	-2.003×10^{-3}	-4.695×10^{-1}	8.549×10^{-2}
$^2\Sigma^-$	26368.723	3792.372	-2.002×10^{-3}	-5.280×10^{-1}	7.593×10^{-2}
$^2\Sigma^+$	32052.309	3119.900	-2.002×10^{-3}	-6.418×10^{-1}	6.247×10^{-2}

CH s=1,00001	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.531	3769153.733	4.000×10^{-3}	1.061×10^{-3}	-1.508×10^2
$^4\Sigma^-$	6318.755	15825.902	2.016×10^{-3}	1.274×10^{-1}	-3.190×10^{-1}
$^2\Delta$	23433.917	4267.319	2.003×10^{-3}	4.694×10^{-1}	-8.549×10^{-2}
$^2\Delta$	23436.572	4266.836	2.004×10^{-3}	4.695×10^{-1}	-8.549×10^{-2}
$^2\Sigma^-$	26369.779	3792.220	2.002×10^{-3}	5.280×10^{-1}	-7.593×10^{-2}
$^2\Sigma^+$	32053.593	3119.775	2.002×10^{-3}	6.418×10^{-1}	-6.247×10^{-2}

CH s=0,999999	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.530	3769319.579	-4.000×10^{-4}	-1.061×10^{-4}	1.508×10^1
$^4\Sigma^-$	6318.615	15826.253	-2.016×10^{-4}	-1.274×10^{-2}	3.190×10^{-2}
$^2\Delta$	23433.400	4267.413	-2.003×10^{-4}	-4.694×10^{-2}	8.549×10^{-3}
$^2\Delta$	23436.056	4266.930	-2.004×10^{-4}	-4.695×10^{-2}	8.549×10^{-3}
$^2\Sigma^-$	26369.198	3792.303	-2.002×10^{-4}	-5.280×10^{-2}	7.593×10^{-3}
$^2\Sigma^+$	32052.887	3119.844	-2.002×10^{-4}	-6.418×10^{-2}	6.247×10^{-3}

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE
MOLECULES DIATOMIQUES

CH s=1,000001	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.530	3769289.424	4.000×10^{-4}	1.061×10^{-4}	-1.508×10^1
$^4\Sigma^-$	6318.640	15826.189	2.016×10^{-4}	1.274×10^{-2}	-3.190×10^{-2}
$^2\Delta$	23433.494	4267.396	2.003×10^{-4}	4.694×10^{-2}	-8.549×10^{-3}
$^2\Delta$	23436.150	4266.912	2.004×10^{-4}	4.695×10^{-2}	-8.549×10^{-3}
$^2\Sigma^-$	26369.304	3792.288	2.002×10^{-4}	5.280×10^{-2}	-7.593×10^{-3}
$^2\Sigma^+$	32053.015	3119.831	2.002×10^{-4}	6.418×10^{-2}	-6.247×10^{-3}

CH s=1,0000001	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.530	3769302.994	4.000×10^{-5}	1.061×10^{-5}	-1.508
$^4\Sigma^-$	6318.629	15826.218	2.016×10^{-5}	1.274×10^{-3}	-3.190×10^{-3}
$^2\Delta$	23433.452	4267.404	2.003×10^{-5}	4.694×10^{-3}	-8.549×10^{-4}
$^2\Delta$	23436.107	4266.920	2.004×10^{-5}	4.695×10^{-3}	-8.549×10^{-4}
$^2\Sigma^-$	26369.256	3792.295	2.002×10^{-5}	5.280×10^{-3}	-7.593×10^{-4}
$^2\Sigma^+$	32052.957	3119.837	2.002×10^{-5}	6.418×10^{-3}	-6.247×10^{-4}

CH s=1,0001	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.541	3767797.156	4.001×10^{-2}	0.0106	-1507.345
$^4\Sigma^-$	6319.902	15823.031	2.016×10^{-2}	1.274	-3.190
$^2\Delta$	23438.142	4266.550	2.003×10^{-2}	4.695	-0.855
$^2\Delta$	23440.798	4266.066	2.004×10^{-2}	4.696	-0.855
$^2\Sigma^-$	26374.531	3791.537	2.002×10^{-2}	5.280	-0.759
$^2\Sigma^+$	32059.369	3119.213	2.002×10^{-2}	6.418	-0.625

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLECULES DIATOMIQUES

VI.3.1.2 Du point de vue observationnel

CH s=0,99999	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Π	0	0	-	-	-
² Π	26.530	3769379.889	-2.000 × 10 ⁻³	-5.306 × 10 ⁻⁴	7.539 × 10 ¹
⁴ Σ ⁻	6318.627	15826.224	-1.589 × 10 ⁻⁵	-1.004 × 10 ⁻³	2.515 × 10 ⁻³
² Δ	23433.446	4267.405	-3.284 × 10 ⁻⁶	-7.694 × 10 ⁻⁴	1.401 × 10 ⁻⁴
² Δ	23436.102	4266.921	-3.510 × 10 ⁻⁶	-8.226 × 10 ⁻⁴	1.498 × 10 ⁻⁴
² Σ ⁻	26369.251	3792.296	-2.204 × 10 ⁻⁶	-5.811 × 10 ⁻⁴	8.357 × 10 ⁻⁵
² Σ ⁺	32052.950	3119.838	-2.318 × 10 ⁻⁶	-7.429 × 10 ⁻⁴	7.231 × 10 ⁻⁵

CH s=1,00001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Π	0	0	-	-	-
² Π	26.531	3769229.116	2.000 × 10 ⁻³	5.306 × 10 ⁻⁴	-7.538 × 10 ¹
⁴ Σ ⁻	6318.629	15826.219	1.589 × 10 ⁻⁵	1.004 × 10 ⁻³	-2.515 × 10 ⁻³
² Δ	23433.448	4267.404	3.284 × 10 ⁻⁶	7.694 × 10 ⁻⁴	-1.401 × 10 ⁻⁴
² Δ	23436.104	4266.921	3.510 × 10 ⁻⁶	8.226 × 10 ⁻⁴	-1.498 × 10 ⁻⁴
² Σ ⁻	26369.252	3792.296	2.204 × 10 ⁻⁶	5.811 × 10 ⁻⁴	-8.357 × 10 ⁻⁵
² Σ ⁺	32052.951	3119.838	2.318 × 10 ⁻⁶	7.429 × 10 ⁻⁴	-7.231 × 10 ⁻⁵

CH s=0,999999	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Π	0	0	-	-	-
² Π	26.530	3769312.040	-2.000 × 10 ⁻⁴	-5.306 × 10 ⁻⁵	7.539
⁴ Σ ⁻	6318.628	15826.221	-1.589 × 10 ⁻⁶	-1.004 × 10 ⁻⁴	2.515 × 10 ⁻⁴
² Δ	23433.447	4267.405	-3.284 × 10 ⁻⁷	-7.694 × 10 ⁻⁵	1.401 × 10 ⁻⁵
² Δ	23436.103	4266.921	-3.510 × 10 ⁻⁷	-8.226 × 10 ⁻⁵	1.498 × 10 ⁻⁵
² Σ ⁻	26369.251	3792.296	-2.204 × 10 ⁻⁷	-5.811 × 10 ⁻⁵	8.357 × 10 ⁻⁶
² Σ ⁺	32052.951	3119.838	-2.318 × 10 ⁻⁷	-7.429 × 10 ⁻⁵	7.231 × 10 ⁻⁶

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE
MOLECULES DIATOMIQUES

CH s=1,000001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.530	3769296.963	2.000×10^{-4}	5.306×10^{-5}	-7.539
$^4\Sigma^-$	6318.628	15826.221	1.589×10^{-6}	1.004×10^{-4}	-2.515×10^{-4}
$^2\Delta$	23433.447	4267.405	3.284×10^{-7}	7.694×10^{-5}	-1.401×10^{-5}
$^2\Delta$	23436.103	4266.921	3.510×10^{-7}	8.226×10^{-5}	-1.498×10^{-5}
$^2\Sigma^-$	26369.251	3792.296	2.204×10^{-7}	5.811×10^{-5}	-8.357×10^{-6}
$^2\Sigma^+$	32052.951	3119.838	2.318×10^{-7}	7.429×10^{-5}	-7.231×10^{-6}

CH s=1,0000001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.530	3769303.747	2.000×10^{-5}	5.306×10^{-6}	-7.539×10^{-1}
$^4\Sigma^-$	6318.628	15826.221	1.589×10^{-7}	1.004×10^{-5}	-2.515×10^{-5}
$^2\Delta$	23433.447	4267.405	3.284×10^{-8}	7.694×10^{-6}	-1.401×10^{-6}
$^2\Delta$	23436.103	4266.921	3.510×10^{-8}	8.226×10^{-6}	-1.498×10^{-6}
$^2\Sigma^-$	26369.251	3792.296	2.204×10^{-8}	5.811×10^{-6}	-8.357×10^{-7}
$^2\Sigma^+$	32052.951	3119.838	2.318×10^{-8}	7.429×10^{-6}	-7.231×10^{-7}

CH s=1,0001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Pi$	0	0	-	-	-
$^2\Pi$	26.535	3768550.753	2.000×10^{-2}	5.306×10^{-3}	-7.537×10^2
$^4\Sigma^-$	6318.638	15826.196	1.589×10^{-4}	1.004×10^{-2}	-2.515×10^{-2}
$^2\Delta$	23433.455	4267.403	3.284×10^{-5}	7.695×10^{-3}	-1.401×10^{-3}
$^2\Delta$	23436.111	4266.920	3.510×10^{-5}	8.226×10^{-3}	-1.498×10^{-3}
$^2\Sigma^-$	26369.257	3792.295	2.204×10^{-5}	5.811×10^{-3}	-8.357×10^{-4}
$^2\Sigma^+$	32052.958	3119.837	2.318×10^{-5}	7.429×10^{-3}	-7.231×10^{-4}

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

Les mêmes calculs vont donc pouvoir être effectués dans le cas des autres molécules diatomiques considérées. De la même manière, dans chaque cas le tableau servant de référence ($s=1$) est donné dans un premier temps suivi des tableaux résumant les valeurs obtenues pour une variation s de l'ordre de 10^{-5} , d'abord dans le cadre du modèle théorique puis selon le modèle observationnel.

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE MOLECULES DIATOMIQUES

VI.3.2 Cas de la molécule CH^+

$\text{CH}^+ \text{ s}=1$			
	$q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$T_e + q(\text{cm}^{-1})$	$T_e + q(\text{\AA})$
$^1\Sigma^+$	0	0	0
$^3\Pi$	16,249	9581,614	10436,655
$^3\Pi$	49,446	9614,811	10400,620
$^1\Pi$	17,430	24823,293	4028,474
$^3\Sigma^-$	55,150	39480,565	2532,891

VI.3.2.1 Du point de vue théorique

CH^+ $s=0,99999$	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / $s = 1$	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^1\Sigma^+$	0	0	-	-	-
$^3\Pi$	9581.422	10436.864	-2.003×10^{-3}	-1.920×10^{-1}	2.091×10^{-1}
$^3\Pi$	9614.618	10400.829	-2.010×10^{-3}	-1.933×10^{-1}	2.091×10^{-1}
$^1\Pi$	24822.796	4028.555	-2.001×10^{-3}	-4.968×10^{-1}	8.063×10^{-2}
$^3\Sigma^-$	39479.774	2532.943	-2.003×10^{-3}	-7.907×10^{-1}	5.073×10^{-2}

CH^+ $s=1,00001$	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / $s = 1$	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^1\Sigma^+$	0	0	-	-	-
$^3\Pi$	9581.806	10436.446	2.003×10^{-3}	1.920×10^{-1}	-2.091×10^{-1}
$^3\Pi$	9615.005	10400.411	2.010×10^{-3}	1.933×10^{-1}	-2.091×10^{-1}
$^1\Pi$	24823.790	4028.394	2.001×10^{-3}	4.968×10^{-1}	-8.062×10^{-2}
$^3\Sigma^-$	39481.356	2532.841	2.003×10^{-3}	7.907×10^{-1}	-5.073×10^{-2}

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

VI.3.2.2 Du point de vue observationnel

CH^+ s=0,99999	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$1\Sigma^+$	0	0	-	-	-
3Π	9581.613	10436.656	-3.392×10^{-6}	-3.250×10^{-4}	3.540×10^{-4}
3Π	9614.810	10400.621	-1.029×10^{-5}	-9.889×10^{-4}	1.070×10^{-3}
1Π	24823.293	4028.474	-1.404×10^{-6}	-3.486×10^{-4}	5.657×10^{-5}
$3\Sigma^-$	39480.564	2532.892	-2.794×10^{-6}	-1.103×10^{-3}	7.076×10^{-5}

CH^+ s=1,00001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$1\Sigma^+$	0	0	-	-	-
3Π	9581.614	10436.655	3.392×10^{-6}	3.250×10^{-4}	-3.540×10^{-4}
3Π	9614.812	10400.619	1.029×10^{-5}	9.889×10^{-4}	-1.070×10^{-3}
1Π	24823.293	4028.474	1.404×10^{-6}	3.486×10^{-4}	-5.657×10^{-5}
$3\Sigma^-$	39480.566	2532.892	2.794×10^{-6}	1.103×10^{-3}	-7.076×10^{-5}

VI.3.3 Cas de la molécule NH

NH s=1			
	q (cm ⁻¹)	T _e + q(cm ⁻¹)	T _e + q(Å)
³ Σ ⁻	0	0	0
¹ Δ	-4,126	12693,160	7878,259
¹ Σ ⁺	1,314	21310,233	4692,581
³ Π _i	10,266	29756,973	3360,557
³ Π _i	78,597	29825,304	3352,858

VI.3.3.1 Du point de vue théorique

NH s=0,99999	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
³ Σ ⁻	0	0	-	-	-
¹ Δ	12692.906	7878.417	-1.999 × 10 ⁻³	-2.538 × 10 ⁻¹	1.575 × 10 ⁻¹
¹ Σ ⁺	21309.807	4692.675	-2.000 × 10 ⁻³	-4.262 × 10 ⁻¹	9.386 × 10 ⁻²
³ Π _i	29756.377	3360.624	-2.001 × 10 ⁻³	-5.953 × 10 ⁻¹	6.724 × 10 ⁻²
³ Π _i	29824.706	3352.925	-2.005 × 10 ⁻³	-5.981 × 10 ⁻¹	6.723 × 10 ⁻²

NH s=1,00001	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
³ Σ ⁻	0	0	-	-	-
¹ Δ	12693.413	7878.102	1.999 × 10 ⁻³	2.538 × 10 ⁻¹	-1.575 × 10 ⁻¹
¹ Σ ⁺	21310.659	4692.487	2.000 × 10 ⁻³	4.262 × 10 ⁻¹	-9.386 × 10 ⁻²
³ Π _i	29757.568	3360.490	2.001 × 10 ⁻³	5.953 × 10 ⁻¹	-6.723 × 10 ⁻²
³ Π _i	29825.902	3352.790	2.005 × 10 ⁻³	5.981 × 10 ⁻¹	-6.723 × 10 ⁻²

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

VI.3.3.2 Du point de vue observationnel

NH s=0,99999	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
³ Σ ⁻	0	0	-	-	-
¹ Δ	12693.160	7878.259	6.501×10^{-7}	8.252×10^{-5}	-5.122×10^{-5}
¹ Σ ⁺	21310.233	4692.581	-1.233×10^{-7}	-2.627×10^{-5}	5.785×10^{-6}
³ Π _i	29756.972	3360.557	-6.900×10^{-7}	-2.053×10^{-4}	2.319×10^{-5}
³ Π _i	29825.302	3352.858	-5.270×10^{-6}	-1.572×10^{-3}	1.767×10^{-4}

NH s=1,00001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
³ Σ ⁻	0	0	-	-	-
¹ Δ	12693.160	7878.259	-6.501×10^{-7}	-8.252×10^{-5}	5.122×10^{-5}
¹ Σ ⁺	21310.233	4692.581	1.233×10^{-7}	2.627×10^{-5}	-5.785×10^{-6}
³ Π _i	29756.973	3360.557	6.900×10^{-7}	2.053×10^{-4}	-2.319×10^{-5}
³ Π _i	29825.305	3352.858	5.271×10^{-6}	1.572×10^{-3}	-1.767×10^{-4}

VI.3.4 Cas de la molécule OH

OH s=1			
	q (cm ⁻¹)	T _e + q(cm ⁻¹)	T _e + q(Å)
² Π	0	0	0
² Π	136,048	136,048	735035,057
² Σ ⁺	115,650	33431,141	2991,223
² Σ ⁺	-2,238	65343,861	1530,366
² Σ ⁻	-9,598	79718,163	1254,419

VI.3.4.1 Du point de vue théorique

OH s=0,99999	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Π	0	0	-	-	-
² Π	136.042	735064.459	-4.000 × 10 ⁻³	-0.005442	2.940 × 10 ¹
² Σ ⁺	33430.470	2991.283	-2.007 × 10 ⁻³	-0.6709	6.003 × 10 ⁻²
² Σ ⁺	65342.554	1530.396	-2.000 × 10 ⁻³	-1.307	3.061 × 10 ⁻²
² Σ ⁻	79716.569	1254.444	-2.000 × 10 ⁻³	-1.594	2.509 × 10 ⁻²

OH s=1,00001	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Π	0	0	-	-	-
² Π	136.053	735005.656	4.000 × 10 ⁻³	0.005442	-2.940 × 10 ¹
² Σ ⁺	33431.812	2991.163	2.007 × 10 ⁻³	0.6709	-6.003 × 10 ⁻²
² Σ ⁺	65345.168	1530.335	2.000 × 10 ⁻³	1.307	-3.061 × 10 ⁻²
² Σ ⁻	79719.757	1254.394	2.000 × 10 ⁻³	1.594	-2.508 × 10 ⁻²

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

VI.3.4.2 Du point de vue observationnel

OH s=0,99999	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Π	0	0	-	-	-
² Π	136.045	735049.758	-2.000×10^{-3}	-2.721×10^{-3}	1.470×10^1
² Σ ⁺	33431.139	2991.223	-6.919×10^{-6}	-2.313×10^{-3}	2.070×10^{-4}
² Σ ⁺	65343.861	1530.366	6.851×10^{-8}	4.477×10^{-5}	-1.049×10^{-6}
² Σ ⁻	79718.163	1254.419	2.408×10^{-7}	1.920×10^{-4}	-3.021×10^{-6}

OH s=1,00001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Π	0	0	-	-	-
² Π	136.051	735020.356	2.000×10^{-3}	2.721×10^{-3}	-1.470×10^1
² Σ ⁺	33431.143	2991.223	6.919×10^{-6}	2.313×10^{-3}	-2.070×10^{-4}
² Σ ⁺	65343.861	1530.366	-6.851×10^{-8}	-4.477×10^{-5}	1.049×10^{-6}
² Σ ⁻	79718.163	1254.419	-2.408×10^{-7}	-1.920×10^{-4}	3.021×10^{-6}

VI.3.5 Cas de la molécule CO

CO s=1			
	q (cm ⁻¹)	T _e + q(cm ⁻¹)	T _e + q(Å)
¹ Σ ⁺	0	0	0
³ Π _r	2,114	51060,834	1958,448
³ Π _r	85,075	51143,796	1955,271
³ Σ ⁺	-31,055	69223,122	1444,604

VI.3.5.1 Du point de vue théorique

CO s=0,99999	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ ⁺	0	0	-	-	-
³ Π _r	51059.813	1958.487	-2.000 × 10 ⁻³	-1.021	3.917 × 10 ⁻²
³ Π _r	51142.771	1955.311	-2.003 × 10 ⁻³	-1.025	3.917 × 10 ⁻²
³ Σ ⁺	69221.738	1444.633	-1.999 × 10 ⁻³	-1.384	2.888 × 10 ⁻²

CO s=1,00001	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ ⁺	0	0	-	-	-
³ Π _r	51061.856	1958.409	2.000 × 10 ⁻³	1.021	-3.917 × 10 ⁻²
³ Π _r	51144.820	1955.232	2.003 × 10 ⁻³	1.025	-3.917 × 10 ⁻²
³ Σ ⁺	69224.506	1444.575	1.999 × 10 ⁻³	1.384	-2.888 × 10 ⁻²

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

VI.3.5.2 Du point de vue observationnel

CO s=0,99999	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ ⁺	0	0	-	-	-
³ Π _r	51060.834	1958.448	-8.279×10^{-8}	-4.227×10^{-5}	1.621×10^{-6}
³ Π _r	51143.794	1955.271	-3.327×10^{-6}	-1.701×10^{-3}	6.505×10^{-5}
³ Σ ⁺	69223.123	1444.604	8.972×10^{-7}	6.211×10^{-4}	-1.296×10^{-5}

CO s=1,00001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm ⁻¹)	$T_e(s=1) + q(s)$ (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ ⁺	0	0	-	-	-
³ Π _r	51060.834	1958.448	8.279×10^{-8}	4.227×10^{-5}	-1.621×10^{-6}
³ Π _r	51143.797	1955.271	3.327×10^{-6}	1.702×10^{-3}	-6.505×10^{-5}
³ Σ ⁺	69223.122	1444.604	-8.972×10^{-7}	-6.211×10^{-4}	1.296×10^{-5}

VI.3.6 Cas de la molécule H_2

H_2 s=1			
	q (cm^{-1})	$T_e + q(cm^{-1})$	$T_e + q(\text{\AA})$
$^1\Sigma_g^+$	0	0	0
$^1\Sigma_u^+$	-0,445	102773,175	973,017
$^1\Pi_u$	-0,633	112812,926	886,423

VI.3.6.1 Du point de vue théorique

H_2 s=0,99999	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^1\Sigma_g^+$	0	0	-	-	-
$^1\Sigma_u^+r$	102771.120	973.036	-2.000×10^{-3}	-2.055	1.946×10^{-2}
$^1\Pi_{ur}$	112810.670	886.441	-2.000×10^{-3}	-2.056	1.773×10^{-2}

H_2 s=1,00001	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^1\Sigma_g^+$	0	0	-	-	-
$^1\Sigma_u^+r$	102775.231	972.997	2.000×10^{-3}	2.055	-1.946×10^{-2}
$^1\Pi_{ur}$	112815.182	886.406	2.000×10^{-3}	2.056	-1.773×10^{-2}

VI.3.6.2 Du point de vue observationnel

H_2 s=0,99999	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^1\Sigma_g^+$	0	0	-	-	-
$^1\Sigma_u^+r$	102773.175	973.017	8.653×10^{-9}	8.893×10^{-6}	-8.419×10^{-8}
$^1\Pi_{ur}$	112812.926	886.423	1.123×10^{-8}	1.266×10^{-5}	-9.950×10^{-8}

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

H ₂ s=1,00001	T _e (s = 1) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s = 1) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ _g ⁺	0	0	-	-	-
¹ Σ _u ⁺ r	102773.175	973.017	-8.653 × 10 ⁻⁹	-8.893 × 10 ⁻⁶	8.419 × 10 ⁻⁸
¹ Π _u r	112812.926	886.423	-1.123 × 10 ⁻⁸	-1.266 × 10 ⁻⁵	9.950 × 10 ⁻⁸

VI.3.7 Cas de la molécule BeH

BeH s=1			
	q (cm ⁻¹)	T _e + q(cm ⁻¹)	T _e + q(Å)
² Σ ⁺	0	0	0
² Π _r	3,576	19966,883	5008,293
² Π _r	5,376	19968,683	5007,842

VI.3.7.1 Du point de vue théorique

BeH s=0,99999	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Σ ⁺	0	0	-	-	-
² Π _r	19966.483	5008.393	-2.000 × 10 ⁻³	-3.994 × 10 ⁻¹	1.002 × 10 ⁻¹
² Π _r	19968.283	5007.942	-2.001 × 10 ⁻³	-3.995 × 10 ⁻¹	1.002 × 10 ⁻¹

BeH s=1,00001	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Σ ⁺	0	0	-	-	-
² Π _r	19967.282	5008.193	2.000 × 10 ⁻³	3.994 × 10 ⁻¹	-1.002 × 10 ⁻¹
² Π _r	19969.082	5007.741	2.001 × 10 ⁻³	3.995 × 10 ⁻¹	-5.516 × 10 ⁻¹

VI.3.7.2 Du point de vue observationnel

BeH s=0,99999	T _e (s = 1) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s = 1) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Σ ⁺	0	0	-	-	-
² Π _r	19966.883	5008.293	-3.582 × 10 ⁻⁷	-7.152 × 10 ⁻⁵	1.794 × 10 ⁻⁵
² Π _r	19968.682	5007.842	-5.384 × 10 ⁻⁷	-1.075 × 10 ⁻⁴	2.696 × 10 ⁻⁵

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

BeH s=1,00001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Sigma^+$	0	0	-	-	-
$^2\Pi_r$	19966.883	5008.293	3.582×10^{-7}	7.152×10^{-5}	-1.794×10^{-5}
$^2\Pi_r$	19968.683	5007.842	5.384×10^{-7}	1.075×10^{-4}	-2.696×10^{-5}

VI.3.8 Cas de la molécule LiH

LiH s=1			
	q (cm ⁻¹)	T _e + q(cm ⁻¹)	T _e + q(Å)
¹ Σ ⁺	0	0	0
¹ Σ ⁺	0,691	29176,643	3427,318
¹ Π	1,479	37186,796	2689,020

VI.3.8.1 Du point de vue théorique

LiH s=0,99999	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ ⁺	0	0	-	-	-
¹ Σ ⁺	29176.751	3427.386	-2.000 × 10 ⁻³	-5.836 × 10 ⁻¹	6.855 × 10 ⁻²
¹ Π	37187.531	2689.073	-2.000 × 10 ⁻³	-7.438 × 10 ⁻¹	5.378 × 10 ⁻²

LiH s=1,00001	T _e (s) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ ⁺	0	0	-	-	-
¹ Σ ⁺	29177.918	3427.249	2.000 × 10 ⁻³	5.836 × 10 ⁻¹	-6.855 × 10 ⁻²
¹ Π	37189.018	2688.966	2.000 × 10 ⁻³	7.438 × 10 ⁻¹	-5.378 × 10 ⁻²

VI.3.8.2 Du point de vue observationnel

LiH s=0,99999	T _e (s = 1) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s = 1) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
¹ Σ ⁺	0	0	-	-	-
¹ Σ ⁺	29177.334	3427.318	-4.735 × 10 ⁻⁸	-1.382 × 10 ⁻⁵	1.623 × 10 ⁻⁶
¹ Π	37188.274	2689.020	-7.952 × 10 ⁻⁸	-2.957 × 10 ⁻⁵	2.138 × 10 ⁻⁶

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

LiH s=1,00001	$T_e(s=1) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s=1) + q(s)$ (\AA)	% variation / s = 1	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^1\Sigma^+$	0	0	-	-	-
$^1\Sigma^+$	29177.334	3427.318	4.735×10^{-8}	1.382×10^{-5}	-1.623×10^{-6}
$^1\Pi$	37188.275	2689.020	1.590×10^{-7}	5.914×10^{-5}	-4.277×10^{-6}

CHAPITRE VI. ETUDE DE L'INFLUENCE D' α SUR LE SPECTRE DE MOLECULES DIATOMIQUES

VI.3.8.3 Cas de la molécule LiH^+

$\text{LiH}^+ \text{ s}=1$			
	$q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$T_e + q(\text{cm}^{-1})$	$T_e + q(\text{\AA})$
$^2\Sigma$	0	0	0
$^2\Sigma$	-2,780	80567,017	1241,203
$^2\Pi$	1,366	87147,060	1147,486
$^2\Pi$	1,884	87147,578	1147,479

VI.3.8.4 Du point de vue théorique

LiH^+ $s=0,99999$	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / $s = 1$	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Sigma$	0	0	-	-	-
$^2\Sigma$	80565.406	1241.228	-2.000×10^{-3}	-1.611	2.482×10^{-2}
$^2\Pi$	87145.317	1147.509	-2.000×10^{-3}	-1.743	2.295×10^{-2}
$^2\Pi$	87145.335	1147.502	-2.000×10^{-3}	-1.743	2.295×10^{-2}

LiH^+ $s=1,00001$	$T_e(s) + q(s)$ (cm^{-1})	$T_e(s) + q(s)$ (\AA)	% variation / $s = 1$	Shift (cm^{-1})	Shift (\AA)
$^2\Sigma$	0	0	-	-	-
$^2\Sigma$	80568.628	1241.178	2.000×10^{-3}	1.611	-2.482×10^{-2}
$^2\Pi$	87148.803	1147.463	2.000×10^{-3}	1.743	-2.295×10^{-2}
$^2\Pi$	87149.321	1147.456	2.000×10^{-3}	1.743	-2.295×10^{-2}

VI.3. INFLUENCE DE LA VARIATION D' α SUR LES SPECTRES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

VI.3.8.5 Du point de vue observationnel

LiH ⁺ s=0,99999	T _e (s = 1) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s = 1) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Σ	0	0	-	-	-
² Σ	80567.017	1241.203	6.902 × 10 ⁻⁸	5.561 × 10 ⁻⁵	-8.567 × 10 ⁻⁷
² Π	87147.060	1147.486	-3.135 × 10 ⁻⁸	-2.732 × 10 ⁻⁵	3.597 × 10 ⁻⁷
² Π	87147.578	1147.479	-4.323 × 10 ⁻⁸	-3.768 × 10 ⁻⁵	4.961 × 10 ⁻⁷

LiH ⁺ s=1,00001	T _e (s = 1) + q(s) (cm ⁻¹)	T _e (s = 1) + q(s) (Å)	% variation / s = 1	Shift (cm ⁻¹)	Shift (Å)
² Σ	0	0	-	-	-
² Σ	80567.017	1241.203	-6.902 × 10 ⁻⁸	-5.561 × 10 ⁻⁵	8.567 × 10 ⁻⁷
² Π	87147.060	1147.486	3.135 × 10 ⁻⁸	2.732 × 10 ⁻⁵	-3.597 × 10 ⁻⁷
² Π	87147.578	1147.479	4.323 × 10 ⁻⁸	3.768 × 10 ⁻⁵	-4.961 × 10 ⁻⁷

VI.4 Conclusion

Nous avons vu qu'il était possible de simuler des variations de la constante de structure fine α à la fois dans le cadre d'un modèle non-relativiste et d'un modèle relativiste et d'en évaluer quantitativement les conséquences. Nous avons montré que dans le cadre du modèle non-relativiste le décalage spectral induit par ces variations n'était pas décelable observationnellement et se voyait absorbé dans ce qui est attribué au redshift habituel mais que dans le cadre relativiste il apparaissait un déplacement spécifique éventuellement observable.

Nous avons alors été amenés à définir deux modèles : l'un qualifié de théorique et l'autre d'observationnel.

Le premier prévoit la réponse à la variation de α à la fois dans la partie non-relativiste et relativiste de l'énergie de transition et fournit ainsi une indication sur ce que nous avons appelé le décalage théorique global.

Le second ne tient compte que du décalage spécifique induit par la variation de α dans le cadre du modèle relativiste et donne une indication sur ce que nous avons appelé le décalage observationnel.

Avec cette méthode, nous présentons un protocole permettant de déterminer les décalages induits par une variation de la constante de structure fine à partir du spectre électronique calculé à variation nulle, aussi bien pour les molécules que pour les atomes.

Concernant les résultats obtenus grâce à ce protocole, nous reportons, dans un premier tableau et pour chaque molécule, la transition subissant le plus grand décalage (Tableau VI.16).

Dans un second tableau (Tableau VI.17) sont reportées les résolutions ($\Delta\lambda/\lambda$) de quelques instruments ainsi que leur précision ($\Delta\lambda$) ; cette dernière est obtenue par calcul à partir de la valeur de résolution de l'instrument considéré et pour une valeur de longueur d'onde médiane du domaine visible à savoir $\lambda = 600$ nm.

Après analyse des données de ces deux tableaux, on remarque que le shift de la molécule CH, qui est le plus important parmi toutes les molécules considérées, ne pourrait être détecté que par le LVCU et le laser de l'ETH à Zürich. Or ces instruments ne sont utilisables que pour des expériences de laboratoire qui ne permettent pas de faire varier la valeur d' α . Ainsi, dans la liste donnée, le seul instrument capable d'observer une variation effective d' α est le télescope VLT mais au vu de la précision requise il ne serait possible d'observer aucun des shifts calculés.

En conclusion, dans tous les cas étudiés, les résultats obtenus selon notre protocole montrent qu'une variation de α de l'ordre de celle que J. Webb affirme avoir détectée, induirait des déplacements de raies minimales qui ne seraient pas décelables par les appareils d'observation actuels, leur résolution étant trop faible.

Allant dans le même sens, une nouvelle étude menée par Evans, Murphy et al. [205] à l'aide de 3 télescopes (VLT, Keck et Subaru) n'a de nouveau mis en évidence aucune variation de α .

s = 0,99999	Transition	$T_e + q$	Shift	Shift
		(s=1)	observationnel	Observationnel
		(cm^{-1})	(cm^{-1})	(\AA)
CH	$^2\Pi - ^4\Sigma^-$	6318,628	$-1,004 \times 10^{-3}$	$2,515 \times 10^{-3}$
CH ⁺	$^1\Sigma^+ - ^3\Sigma^-$	39480,565	$-1,103 \times 10^{-3}$	$7,076 \times 10^{-5}$
NH	$^3\Sigma^- - ^3\Pi_i$	29825,304	$-1,572 \times 10^{-3}$	$1,767 \times 10^{-4}$
OH	$^2\Pi - ^2\Sigma^+$	33431,141	$-2,313 \times 10^{-3}$	$2,070 \times 10^{-4}$
CO	$^1\Sigma^+ - ^3\Pi_r$	51143,796	$-1,701 \times 10^{-3}$	$6,505 \times 10^{-5}$
H ₂	$^1\Sigma_g^+ - ^1\Pi_{ur}$	112812,926	$1,266 \times 10^{-5}$	$-9,950 \times 10^{-8}$
BeH	$^2\Sigma^+ - ^2\Pi_r$	19968,683	$-1,075 \times 10^{-4}$	$2,696 \times 10^{-5}$
LiH	$^1\Sigma^+ - ^1\Pi$	37186,796	$-1,382 \times 10^{-5}$	$1,623 \times 10^{-6}$
LiH ⁺	$^2\Sigma - ^2\Pi$	87147,06	$-2,732 \times 10^{-5}$	$3,597 \times 10^{-7}$

Tableau VI.16 – Tableau répertoriant, pour chaque molécule, la transition subissant le plus grand décalage.

Instrument	Type d'expérience	$\Delta\lambda/\lambda$	$\Delta\lambda$ (\AA)
LVCU (Amsterdam)	Laboratoire	5×10^{-8}	3×10^{-4}
Laser (ETH - Zürich)	Laboratoire	1×10^{-8}	6×10^{-5}
SOLEIL (Gif-sur-Yvette - DESIRS)	Laboratoire	4×10^{-7}	$2,4 \times 10^{-3}$
Spectrographe 10 m (Meudon)	Laboratoire	$1-3 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-2}$
VLT (Chili - Red arm)	Observation	1×10^{-5}	6×10^{-2}

Tableau VI.17 – Résolution et précision de différents instruments.

Conclusions générales et Perspectives

Les méthodes de chimie quantique et plus particulièrement les approches CASPT2 et MRCI nous ont permis d'apporter des réponses plausibles à la question de la non-observation de quelques composés moléculaires d'hélium tels que HeH^+ , $[\text{HeH}_3]^+$ ou CHe^{2+} et nous ont permis d'évaluer l'effet d'une variation de la constante de structure fine sur le spectre de molécules diatomiques.

Il existait une explication à la non-observation d' HeH^+ au sein des régions H I et nous en proposons une pour ce qui est des régions à dominante H_2 . La modélisation de la réaction entre HeH^+ et H_2 par une hypersurface de potentiel montre en effet que l'ion est détruit pour donner $\text{He} + \text{H}_3^+$. Lors de la modélisation du profil réactionnel de cette réaction, le complexe $[\text{HeH}_3]^+$ s'est révélé en être la structure la plus stable, ce qui a conduit à reformuler la question et à se demander s'il ne serait pas intéressant de rechercher ce composé plutôt qu' HeH^+ au sein du MIS. Deux réactions d'association radiatives ont alors été envisagées pour former ce complexe, à savoir l'association entre He et H_3^+ et celle entre HeH^+ et H_2 . Les valeurs de sections efficaces obtenues étant très faibles dans les deux cas, nous avons conclu que la probabilité de formation du complexe par ces deux réactions était hélas très faible.

Nous avons également étudié le composé CHe^{2+} , choisi en raison de l'abondance du carbone dans le MIS. Après avoir envisagé la réaction d'association radiative entre He et C^{2+} , la conclusion fut la même que précédemment, cette réaction n'étant également que peu favorable. À la lumière des différents résultats existants qui montrent que la molécule HeH^+ est effectivement facilement fabriquée mais tout aussi facilement détruite dans la plupart des régions de l'espace, nous devons conclure que la seule solution pour qu'elle soit observable est de trouver une niche spatiale spécifique où aucun des processus de destruction ne puisse avoir lieu.

Une telle zone pourrait exister au centre de la nébuleuse NGC 7027, où il semblerait qu' HeH^+ puisse survivre, bénéficiant de la protection des coquilles concentriques de H et H_2 entourant l'étoile centrale de cette nébuleuse.

Actuellement, les perspectives ouvertes sur ce sujet consistent à améliorer la modélisation de l'hypersurface de potentiel de la réaction entre HeH^+ et H_2 en faisant intervenir un plus grand nombre de degrés de liberté et surtout à réaliser des calculs de types PDR nécessaires pour évaluer théoriquement la courbe d'abondance de HeH^+ au sein de la nébuleuse NGC 7027 ; l'étape suivante étant de pouvoir justifier d'une demande d'heures d'observation sur les grands instruments nationaux et internationaux dans le cas d'une prédiction d'abondance significative et donc d'une possibilité raisonnable de détection.

En ce qui concerne la constante de structure fine et l'estimation des déplacements de raies du spectre UV de molécules diatomiques qu'induirait sa variation, nous avons mis au point un protocole de calcul *ab initio* applicable quelle que soit la valeur de la variation considérée dès lors que le spectre électronique correspondant à une variation nulle est connu.

Nous avons également mis en évidence que les déplacements calculables en théorie et ceux effectivement observables n'étaient pas les mêmes et nous sommes donc appliqués à les évaluer dans ces deux cas pour des molécules diatomiques. Pour toutes les molécules envisagées, les résultats montrent que ces déplacements ne semblent pas détectables avec les moyens observationnels actuels. En particulier, les déplacements de raies induits par des variations de α de l'ordre de celles qu'affirme avoir détectées J. Webb sont très faibles comparés à la résolution des appareils d'observation existants.

Dans un tel cas, la possibilité de détection des variations dépendant des instruments utilisés, il ne reste qu'à attendre que le développement de ces derniers permette d'obtenir une meilleure résolution. Dans l'éventualité d'une variation effective de ce paramètre il faudrait alors se demander quelle est la constante susceptible de varier parmi les 3 qui le composent : la vitesse de la lumière, la charge de l'électron ou alors la constante de Planck.

Par ailleurs, après avoir envisagé la variation de la constante de structure fine α , une possibilité d'ouverture serait d'envisager la variation d'une autre constante ayant elle aussi un intérêt chimique, à savoir μ , qui représente le rapport de la masse du proton sur celle de l'électron.

Annexe A

Tableau de correspondance Redshift-Distance

S.V. Pilipenko Paper-and-pencil cosmological calculator (2013) arXiv :1303.5961.

Avec : z , le redshift

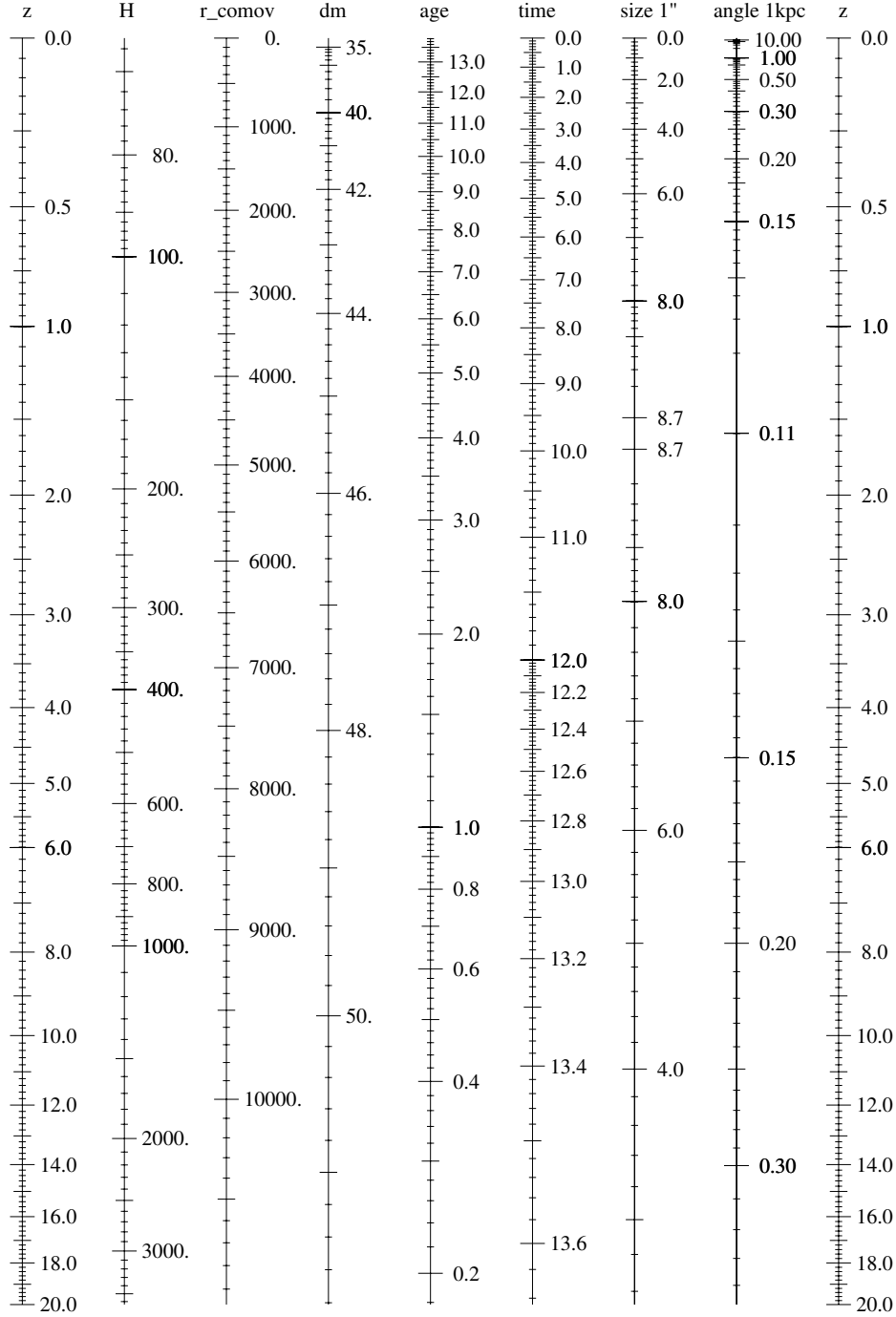
H , la valeur actuelle de la constante de Hubble en km/s/Mpc

age, l'âge de l'Univers en milliard d'années

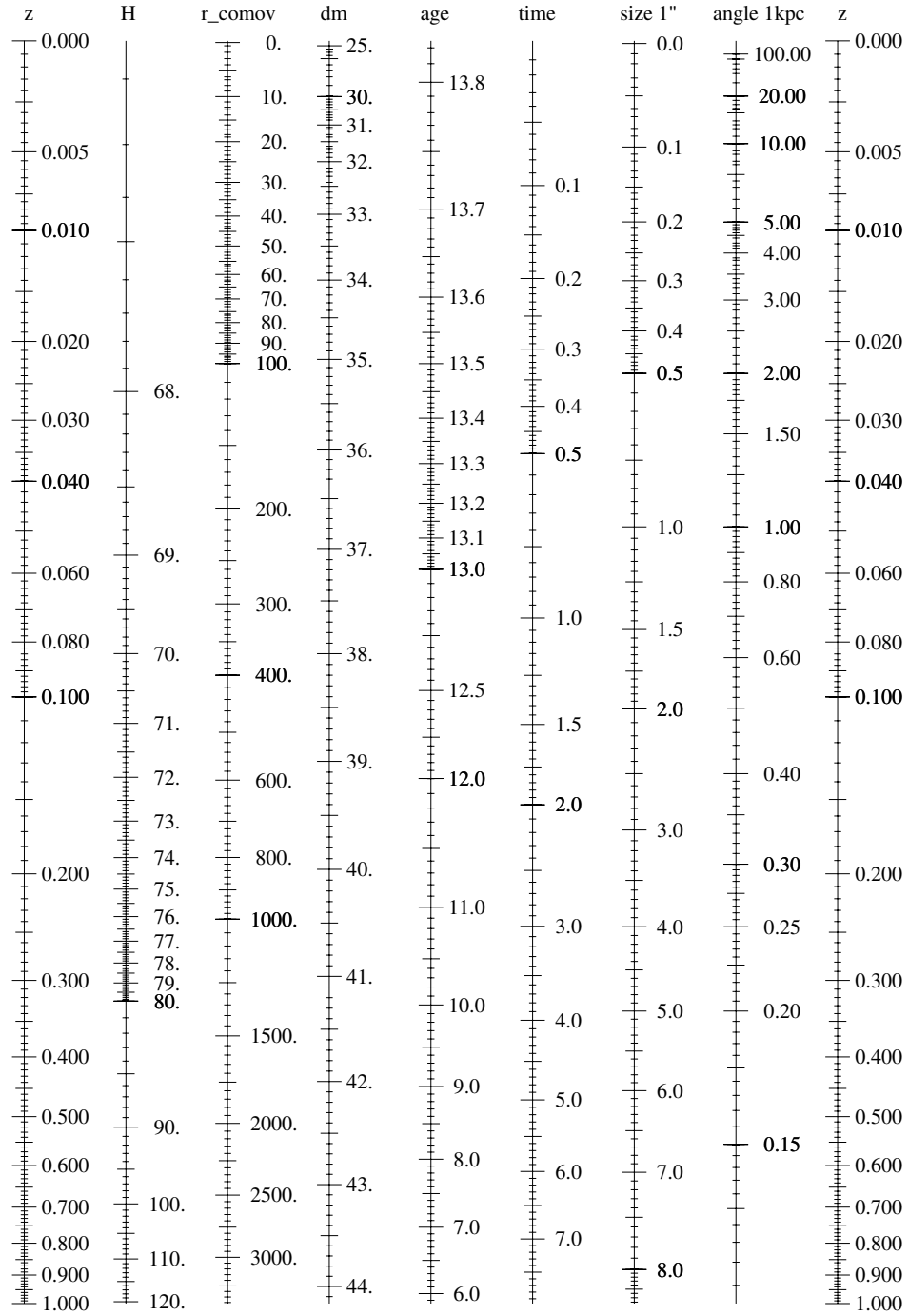
time, date à laquelle s'est déroulé l'événement dans le passé en milliard d'années

ANNEXE A. TABLEAU DE CORRESPONDANCE REDSHIFT-DISTANCE

$H_0 = 67.15$, $\Omega_{\text{Lambda}} = 0.683$, $\Omega_m = 0.317$

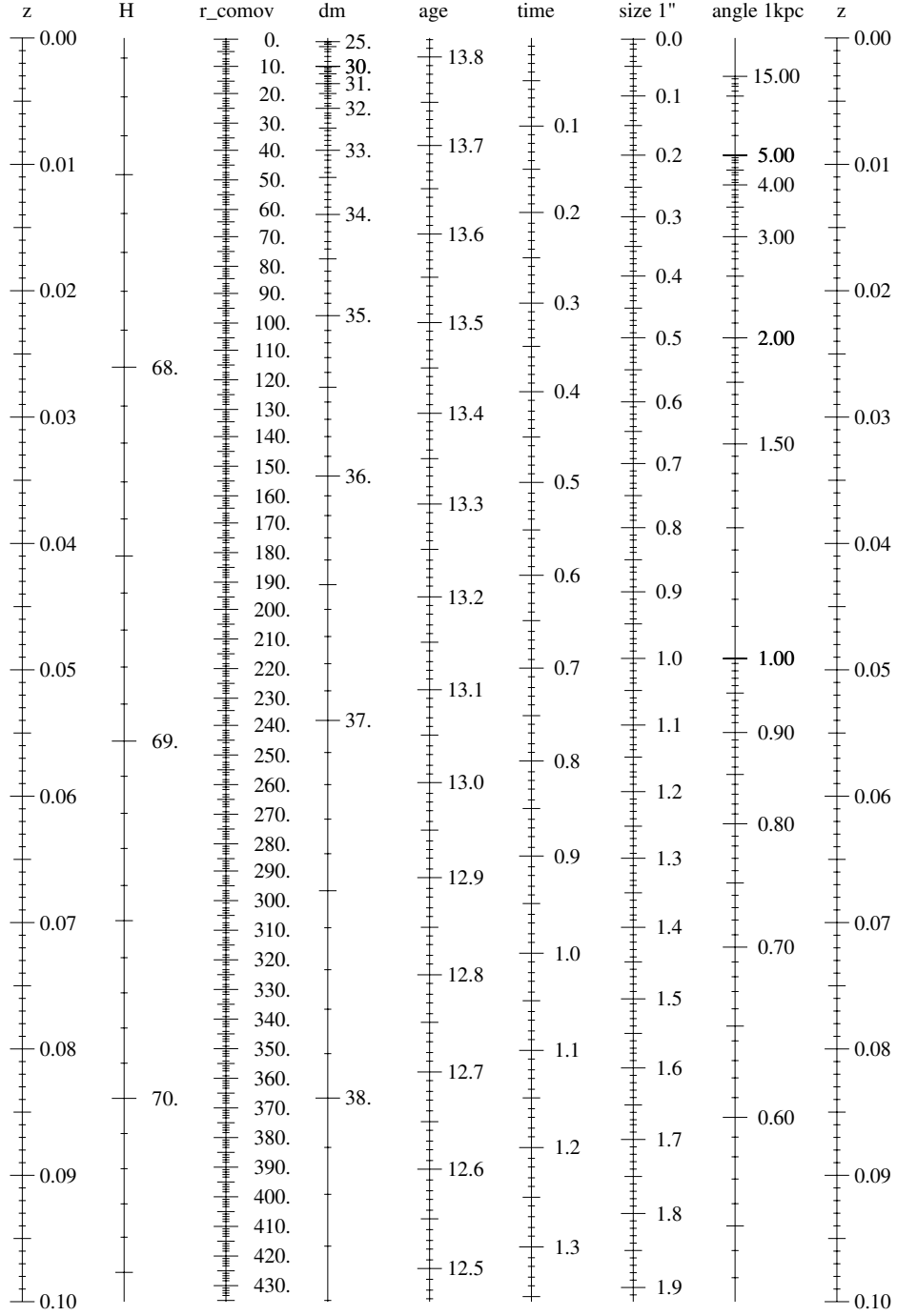


H0 = 67.15, OLambda = 0.683, Om = 0.317



ANNEXE A. TABLEAU DE CORRESPONDANCE REDSHIFT-DISTANCE

$H_0 = 67.15$, $\Omega_{\Lambda} = 0.683$, $\Omega_m = 0.317$



Bibliographie

- [1] R. J. TRUMPLER. 1930. *Publ. Astron. Soc. Pacific*. P. 214–227.
- [2] K. M. FERRIÈRE. 2001. *Rev. Mod. Phys.* 73. P. 1031–1066.
- [3] H. I. EWEN et E. M. PURCELL. 1951. *Nature*. 168. P. 356.
- [4] H. C. van de HULST. 1945. *Nederl. Tij. Natuurkunde, 's-Gravenhage-Martinus Nyhoff*. 11. P. 201.
- [5] A. FUENTE et al. 2010. P. 4.
- [6] R. DIEHL et al. 2006.
- [7] J. LEQUEUX et E. ROUEFF. 1991. *Phys. Rep.* 200. P. 241.
- [8] A. MC KELLAR. 1940. *Publ. Astron. Soc. Pacific*. 52. P. 187.
- [9] A. MC KELLAR. 1941. *Publ. Dom. Astrophys. Obs.* 7. P. 251.
- [10] A. E. DOUGLAS et G. HERZBERG. 1941. *Astrophys. J.* 94. P. 381.
- [11] W. S. ADAMS. 1949. *Astrophys. J.* 109. P. 354–379.
- [12] V. J. BORTOLOT et P. THADDEUS. 1969. *Astrophys. J.* 155. P. L17–L20.
- [13] G. R. CARRUTHERS. 1970. *Astrophys. J. Lett.* 166. P. L81.
- [14] B. D. SAVAGE et al. 1977. *Astrophys. J.* 216. P. 291–307.
- [15] J. A. BLACK et A. DALGARNO. 1973. *Astrophys. J. Lett.* 15. P. 79.
- [16] A. SMITH et T. P. STECHER. 1971. *Astrophys. J.* 164. P. L43–L47.
- [17] T. R. GEBALLE et E. R. WOLLMAN. 1973. *Astrophys. J.* 183. P. 499–504.
- [18] S. WEINREB et al. 1963. *Nature*. 200. P. 829–831.
- [19] J. CERNICARO et al. 2013. *Astrophys. J. Lett.* 778. P. L25.
- [20] T. A. MATTHEWS et A. R. SANDAGE. *Report at the 107th meeting of the American Astronomical Society, December 1960*. Rapp. tech. 1960.
- [21] H. J. SMITH et D. HOFFLEIT. 1961. *Publ. Astron. Soc. Pacific*. 73. P. 292–300.
- [22] H. J. SMITH et D. HOFFLEIT. 1963. *Nature*. 198. P. 650–651.

- [23] D. J. MORTLOCK et al. 2011. *Nature*. 474. P. 616–619.
- [24] S. V. PILIPENKO. 2013. *arXiv :1303.5961*.
- [25] A. CUCCHIARA et al. 2011. *Astrophys. J.* 736. P. 7.
- [26] M. BORN et J. OPPENHEIMER. 1927. *Ann. Phys.* 84. P. 457.
- [27] D. HARTREE. 1928. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24. P. 89.
- [28] V. FOCK. 1930. *Z. Phys.* 61. P. 126.
- [29] C. ROOTHAAN. 1951. *Rev. Mod. Phys.* 23. P. 69.
- [30] J. POPLÉ et R. NESBET. 1954. *J. Chem. Phys.* 22. P. 571.
- [31] G. BERTHIER. 1954. *J. Chim. Phys.* 52. P. 363.
- [32] C. MOLLER et M. PLESSET. 1934. *Phys. Rev.* 46. P. 618.
- [33] J. a. POPLÉ, R. SEEGER et R. KRISHNAN. 2009. *Int. J. Quantum Chem.* 12. P. 149–163.
- [34] J. SLATER. 1930. *Phys. Rev.* 36. P. 57.
- [35] S. BOYS. 1950. *Proc. R. Soc. A* 200. P. 542.
- [36] S. HUZINAGA. 1965. *J. Chem. Phys.* 42. P. 1293.
- [37] S. BOYS. 1970. *J. Chem. Phys.* 53. P. 2823.
- [38] P. HARIHARAN et J. POPLÉ. 1973. *Theor. Chim. Acta.* 28. P. 213–222.
- [39] L. RADOM et al. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. T. 29. Wiley : New York, 1986.
- [40] D. E. WOON et T. H. DUNNING. 1993. *J. Chem. Phys.* 98. P. 1358.
- [41] R. a. KENDALL, T. H. DUNNING et R. J. HARRISON. 1992. *J. Chem. Phys.* 96. P. 6796.
- [42] T. H. DUNNING. 1989. *J. Chem. Phys.* 90. P. 1007.
- [43] K. PETERSON, D. WOON et T. DUNNING. 1994. *J. Chem. Phys.* 100. P. 7410.
- [44] A. WILSON, T. van MOURIK et T. DUNNING. 1997. *Theochem.* 388. P. 339.
- [45] P.-O. WIDMARK, P.-A. MALMQVIST et B. O. ROOS. 1990. *Theor. Chim. Acta.* 77. P. 291–306.
- [46] P. O. WIDMARK et al. 1991. *Theor. Chim. Acta.* 79. P. 419–432.
- [47] R. POU-AMÉRIGO et al. 1995. *Theor. Chim. Acta.* 92. P. 149–181.
- [48] K. PIERLOOT et al. 1995. *Theor. Chim. Acta.* 90. P. 87–114.
- [49] C. M. REEVES. 1963. *J. Chem. Phys.* 39. P. 1.

- [50] C. M. REEVES et M. C. HARRISON. 1963. *J. Chem. Phys.* 39. P. 11.
- [51] R. C. RAFFENETTI. 1973. *J. Chem. Phys.* 59. P. 5936.
- [52] R. D. BARDO et K. RUEDENBERG. 1973. *J. Chem. Phys.* 59. P. 5956.
- [53] M. W. SCHMIDT et K. RUEDENBERG. 1979. *J. Chem. Phys.* 71. P. 3951.
- [54] S. BOYS et F. BERNARDI. 1970. *Mol. Phys.* 19. P. 553–566.
- [55] O. COURONNE et Y. ELLINGER. 1999. *Chem. Phys. Lett.* 306. P. 71–77.
- [56] F. PAUZAT et Y. ELLINGER. 2007. *J. Chem. Phys.* 127. P. 014308.
- [57] R. F. W. BADER et G. L. HEARD. 1999. *J. Chem. Phys.* 111. P. 8789.
- [58] A. D. BECKE et K. E. EDGECOMBE. 1990. *J. Chem. Phys.* 92. P. 5397.
- [59] A. SAVIN et al. 1992. *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 31. P. 187–188.
- [60] C. F. von WEIZSÄCKER. 1935. *Zeitschrift für Phys.* 96. P. 431.
- [61] V. TSIRELSON et A. STASH. 2002. *Chem. Phys. Lett.* 351. P. 142–148.
- [62] M. KOHOUT et A. SAVIN. 1996. *Int. J. Quantum Chem.* 60. P. 875–882.
- [63] R. F. W. BADER. *Atoms in molecules : a quantum theory*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [64] B. SILVI et A. SAVIN. 1994. *Nature*. 371. P. 683–686.
- [65] A. SAVIN, B. SILVI et F. COLONNA. 1996. *Can. J. Chem.* 74. P. 1088–1096.
- [66] R. J. GILLESPIE. 1963. *J. Chem. Educ.* 40. P. 295.
- [67] W. KOCH et al. 1987. *J. Am. Chem. Soc.* 109. P. 5917–5934.
- [68] S. BOROCCHI, N. BRONZOLINO et F. GRANDINETTI. 2005. *Chem. Phys. Lett.* 406. P. 179–183.
- [69] D. BELLERT et W. H. BRECKENRIDGE. 2002. *Chem. Rev.* 102. P. 1595–1622.
- [70] E. HERBST et W. KLEMPERER. 1973. *Astrophys. J.* 185. P. 505.
- [71] I. FOURRÉ, E. ALVAREZ et P. CHAQUIN. 2014. *ChemPhysChem*. 15. P. 467–477.
- [72] T. R. HOGNESS et E. G. LUNN. 1925. *Phys. Rev.* 26. P. 44–55.
- [73] S. LEPP, P. C. STANCIL et A. DALGARNO. 2002. *J. Phys. B*. 35. R57.
- [74] T. HIRASAWA. *Prog. Theor. Phys.* 42. P. 523.
- [75] A. DALGARNO et S. LEPP. *Astrochemistry*. Sous la dir. de M. S. V. TARAFDAR et S. P. Kluwer. Dordrecht, 1987, p. 109.
- [76] I. DABROWSKI et G. HERZBERG. 1978. *Ann. NY Acad. Sci.* 38. P. 14.
- [77] J. H. BLACK. 1978. *Astrophys. J.* 222. P. 125.

- [78] D. R. FLOWER et E. ROUEFF. 1979. *Astron. Astrophys.* 72. P. 361.
- [79] W. ROBERGE et A. DALGARNO. 1982. *Astrophys. J.* 255. P. 489–496.
- [80] I. RABADÁN, B. K. SARPAL et J. TENNYSON. 1998. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 299. P. 171–175.
- [81] G. J. HARRIS et al. 2004. *Astrophys. J. Lett.* 617. P. L143.
- [82] E. A. ENGEL et al. 2005. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 357. P. 471–477.
- [83] H. SAIO et C. S. JEFFERY. 2000. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 313. P. 671–677.
- [84] S. BOVINO et al. 2011. *Astron. Astrophys.* 529. A140.
- [85] J. LOREAU et al. 2013. *J. Phys. Chem. A.* 117. P. 9486–92.
- [86] C. CECCHI-PESTELLINI et A. DALGARNO. 1993. *Astrophys. J.* 413. P. 611.
- [87] J. M. MOORHEAD et al. 1988. *Astrophys. J.* 326. P. 899.
- [88] R. B. GRUENWALD et D. PÉQUIGNOT. 1989. *Planet. Nebul. ed. S. Torres-Peimbert, Kluwer.* P. 224.
- [89] D. MIDDLEMASS. 1990. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* P. 294–309.
- [90] S. MILLER et al. 1992. *Nature.* 355. P. 420.
- [91] X.-. W. LIU et al. 1997. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 290. P. L71–L75.
- [92] I. ZINCHENKO, V. DUBROVICH et C. HENKEL. 2011. *Mon. Not. R. Astron. Soc. Lett.* 415. P. L78–L80.
- [93] G. W. F. DRAKE. 1971. *Phys. Rev. A.* 3. P. 908.
- [94] D. E. OSTERBROCK. 1974. *San Fr. Free.*
- [95] T. CRAVENS, G. VICTOR et A. DALGARNO. 1975. *Planet. Space Sci.* 23. P. 1059–1070.
- [96] W. XU et al. 2008. *Chem. Phys. Lett.* 464. P. 92–96.
- [97] H. TAKAGI. 2004. *Phys. Rev. A.* 70. P. 22709.
- [98] P. DROSSART et al. 1989. *Nature.* 340. P. 539.
- [99] S. BOVINO, F. A. GIAN TURCO et M. TACCONI. 2012. *Chem. Phys. Lett.* 554. P. 47–52.
- [100] I. FUNKE, H. PREUSS et G. DIERCKSEN. 1967. *Mol. Phys.* 13. P. 517–522.
- [101] M. J. BENSON et D. R. MC LAUGHLIN. 1972. *J. Chem. Phys.* 56. P. 1322.
- [102] R. D. POSHUSTA. 1969. *J. Chem. Phys.* 51. P. 3343.
- [103] R. D. POSHUSTA. 1973. *J. Chem. Phys.* 59. P. 2477.

- [104] S. RAYNOR et D. R. HERSCHBACH. 1983. *J. Phys. Chem.* 87. P. 289–293.
- [105] F. AQUILANTE et al. 2010. *Lund Univ.*
- [106] J. FINLEY et al. 1998. *Chem. Phys. Lett.* 288. P. 299–306.
- [107] D. R. BATES. 1951. *MNRAS*. 111. P. 303–314.
- [108] C. M. ANDREAZZA, P. D. SINGH et G. C. SANZOVO. 1995. *Astrophys. J.* 451. P. 889.
- [109] B. ZYGELMAN et A. DALGARNO. 1990. *Astrophys. J.* 365. P. 239.
- [110] P. C. STANCIL, J. F. BABB et A. DALGARNO. 1993. *Astrophys. J.* 414. P. 672.
- [111] F. A. GIANTURCO et P. G. GIORGI. 1997. *Astrophys. J.* 479. P. 560.
- [112] A. DALGARNO, K. KIRBY et P. C. STANCIL. 1996. *Astrophys. J.* 458. P. 397.
- [113] M. C. BACCHUS-MONTABONEL, D. TALBI et M. PERSICO. 2000. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 33. P. 955.
- [114] D. GERLICH et G. KAEFER. 1989. *Astrophys. J.* 347. P. 849.
- [115] R. LE ROY. *Level 7*. URL : <http://leroy.uwaterloo.ca>.
- [116] M. BACCHUS-MONTABONEL et D. TALBI. 1999. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 463. P. 91–97.
- [117] D. TALBI et M.-C. BACCHUS-MONTABONEL. 2010. *Chem. Phys. Lett.* 485. P. 56–58.
- [118] P. COX et al. 2002. *Astron. Astrophys.* 384. P. 603–619.
- [119] W. KOCH, G. FRENKING et B. T. LUKE. 1987. *Chem. Phys. Lett.* 139. P. 149–154.
- [120] G. FRENKING et al. 1990. *J. Am. Chem. Soc.* 112. P. 4240–4256.
- [121] G. FRENKING et al. 1988. *J. Am. Chem. Soc.* 110. P. 8007–8016.
- [122] M. FRISCH et al. 2009. *Inc., Wallingford, CT*. 200.
- [123] S. WEINBERG, H. B. NIELSEN et J. G. TAYLOR. 1983. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.* 310. P. 249–252.
- [124] J.-M. LÉVY-LEBLOND. « The importance of being (a) constant ». In : *Probl. Found. Phys.* 1979.
- [125] J.-P. UZAN et B. LECLERCQ. *De l'importance d'être une constante*. Dunod, 2005.
- [126] P. A. M. DIRAC. 1937. *Nat.* 139. P. 323.
- [127] J. WEBB et al. 1999. *Phys. Rev. Lett.* 82. P. 884–887.
- [128] P. J. MOHR, B. N. TAYLOR et D. B. NEWELL. 2012. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 41. P. 043109.

- [129] S. G. KARSHENBOIM. 2005. *Phys. Rep.* 422. P. 1–63.
- [130] G. GABRIELSE et al. 2006. *Phys. Rev. Lett.* 97. P. 30802.
- [131] D. HANNEKE, S. FOGWELL et G. GABRIELSE. 2008. *Phys. Rev. Lett.* 100. P. 120801.
- [132] J. D. BJORKEN. 2001. *Phys. Rev. D.* 64. P. 85008.
- [133] M. FISCHER et al. 2004. *Phys. Rev. Lett.* 92. P. 230802.
- [134] T. M. FORTIER et al. 2007. *Phys. Rev. Lett.* 98. P. 70801.
- [135] E. PEIK et al. 2006. P. 10.
- [136] S. BLATT et al. 2008. *Phys. Rev. Lett.* 100. P. 140801.
- [137] T. ROSENBAND et al. 2008. *Sci.* 319. P. 1808–1812.
- [138] R. NAUDET. *Oklo, des réacteurs nucléaires fossiles : étude physique*. Eyrolles, 1991.
- [139] P. K. KURODA. 1956. *J. Chem. Phys.* 25. P. 781.
- [140] A. I. SHLYAKHTER. 1976. *Nature*. 264. P. 340.
- [141] D. H. WILKINSON. 1958. *Philos. Mag.* 3. P. 582–585.
- [142] F. J. DYSON. 1972. *Asp. quantum theory*. P. 213–236.
- [143] K. A. OLIVE et al. 2002. *Phys. Rev. D.* 66. P. 45022.
- [144] R. H. DICKE. 1959. *Nature*. 183. P. 170.
- [145] P. J. PEEBLES et R. H. DICKE. 1962. *Phys. Rev.* 128. P. 2006.
- [146] K. A. OLIVE et al. 2004. *Phys. Rev. D.* 69. P. 27701.
- [147] M. P. SAVEDOFF. 1956. *Nature*. 178. P. 688–689.
- [148] V. DZUBA, V. FLAMBAUM et J. WEBB. 1999. *Phys. Rev. A.* 59. P. 230–237.
- [149] J. C. BERENGUT et al. 2004.
- [150] E. ANGSTMANN, V. DZUBA et V. FLAMBAUM. 2004. *Phys. Rev. A.* 70. P. 014102.
- [151] J.-P. UZAN. 2003. *Mod. Phys.* 75. P. 403.
- [152] M. T. MURPHY et al. 2001. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 327. P. 1237–1243.
- [153] H. CHAND et al. 2005. *Astron. Astrophys.* 430. P. 47–58.
- [154] A. F. M. FIORENTINO, G. VLADILLO et P. BONIFACIO. 2003. P. 4.
- [155] V. DZUBA, V. FLAMBAUM et J. WEBB. 1999. *Phys. Rev. Lett.* 82. P. 888–891.
- [156] M. T. MURPHY et al. 2001. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 327. P. 1208–1222.

- [157] J. WEBB et al. 2001. *Phys. Rev. Lett.* 87. P. 091301.
- [158] M. T. MURPHY, J. K. WEBB et V. V. FLAMBAUM. 2003. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 345. P. 609–638.
- [159] M. T. MURPHY et al. « Constraining Variations in the Fine-Structure Constant, Quark Masses and the Strong Interaction ». In : *Astrophys. Clocks Fundam. Constants*. Springer, 2004, p. 131–150.
- [160] M. T. MURPHY et al. 2001. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 327. P. 1223–1236.
- [161] M. T. MURPHY et al. 2007. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 378. P. 221–230.
- [162] T. ASHENFELTER, G. J. MATHEWS et K. A. OLIVE. 2004. *Phys. Rev. Lett.* 92. P. 41102.
- [163] H. CHAND et al. 2004. *Astron. Astrophys.* 417. P. 853–871.
- [164] R. SRINAND et al. 2004. *Phys. Rev. Lett.* 92. P. 121302.
- [165] M. T. MURPHY, J. K. WEBB et V. V. FLAMBAUM. 2008. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 384. P. 1053–1062.
- [166] M. MURPHY, J. WEBB et V. FLAMBAUM. 2007. *Phys. Rev. Lett.* 99. P. 239001.
- [167] R. SRINAND et al. 2007. *Phys. Rev. Lett.* 99. P. 239002.
- [168] J. K. WEBB et al. 2010. *arXiv Prepr. arXiv1008.3907*.
- [169] J.-P. UZAN. 2011. *Living Rev. Relativ.* 14.
- [170] S. A. LEVSHAKOV et al. 2006. *Astron. Astrophys.* 449. P. 879–889.
- [171] P. TZANAVARIS et al. 2005. *Phys. Rev. Lett.* 95. P. 041301.
- [172] D. A. VARSHALOVICH et A. Y. POTEKHIN. 1995. *Astron. Lett. Vol. 22, Issue 1, January 1996, pp.1-5; Pis'ma v Astron. Zhurnal, Vol. 22, p. 3.*
- [173] J. N. CHENGALUR. 2003. *Phys. Rev. Lett.* 91. P. 241302.
- [174] N. KANEKAR et J. N. CHENGALUR. 2004. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 350. P. L17–L20.
- [175] M. KOZLOV et al. 2008. *Phys. Rev. A.* 77. P. 032119.
- [176] M. T. MURPHY et al. 2003. P. 20.
- [177] H. CHAND et al. 2004. *Astron. Astrophys.* 417. P. 853–871.
- [178] P. MOLARO et al. 2008. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 163. P. 173–189.
- [179] M. T. MURPHY et al. 2001. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 327. P. 1244–1248.
- [180] T. WIKLIND et F. COMBES. 1997. P. 22.

- [181] J. DARLING. 2004. *Astrophys. J.* 612. P. 58–63.
- [182] P. TZANAVARIS et al. 2007. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 374. P. 634–646.
- [183] R. SRINAND et al. 2010. P. 14.
- [184] S. A. LEVSHAKOV et al. 2008. *Astron. Astrophys.* 479. P. 719–723.
- [185] N. KANEKAR, J. N. CHENGALUR et T. GHOSH. 2010. P. 4.
- [186] R. BATTYE, R. CRITTENDEN et J. WELLER. 2001. *Phys. Rev. D.* 63. P. 043505.
- [187] M. KAPLINGHAT, R. SCHERRER et M. TURNER. 1999. *Phys. Rev. D.* 60. P. 023516.
- [188] S. HANNESTAD. 1999. *Phys. Rev. D.* 60. P. 023515.
- [189] P. AVELINO et al. 2000. *Phys. Rev. D.* 62. P. 123508.
- [190] P. AVELINO et al. 2001. *Phys. Rev. D.* 64. P. 103505.
- [191] G. ROCHA et al. 2004. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 352. P. 20–38.
- [192] R. H. CYBURT et al. 2005. *Astropart. Phys.* 23. P. 313–323.
- [193] H. J. WERNER et al. 2002.
- [194] R. LEHOUCQ. 2001. *La'Recherche.* 348. P. 16.
- [195] V. MALKIN, O. MALKINA et D. SALAHUB. 1993. *Chem. Phys. Lett.* 204. P. 87–95.
- [196] G. HERZBERG. *Spectra of diatomic molecules 1*. Rapp. tech. Van Nostrand Company, 1950.
- [197] C. E. MOORE. *Atomic Energy Levels. As Derived From the Analyses of Optical Spectra. Volume 1*. US National Bureau of Standards Circular, 1949.
- [198] C. E. MOORE. *Atomic Energy Levels. As Derived From the Analyses of Optical Spectra. Volume 2*. US National Bureau of Standards Circular, 1952.
- [199] C. E. MOORE. *Atomic Energy Levels. As Derived From the Analyses of Optical Spectra. Volume 3*. US National Bureau of Standards Circular, 1958.
- [200] K. BALASUBRAMANIAN. *Relativistic effects in chemistry*. T. 1. Wiley New York, 1997.
- [201] L. L. FOLDY et S. A. WOUTHUYSEN. 1950. *Phys. Rev.* 78. P. 29–36.
- [202] V. A. DZUBA, V. V. FLAMBAUM et J. K. WEBB. 1999. *Phys. Rev. Lett.* 82. P. 888–891.
- [203] J. K. WEBB et al. 1999. *Phys. Rev. Lett.* 82. P. 884–887.
- [204] J. A. KING et al. 2012. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 422. P. 3370–3414.
- [205] T. M. EVANS et al. 2014. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 19. P. 1–19.

Chimie Quantique et Cosmologie :

De la recherche de l'hélium moléculaire à la variation de la constante de structure fine

L'hélium, deuxième élément le plus abondant de l'univers après l'hydrogène ($\text{He}/\text{H} \sim 1/10$), n'a étonnamment jamais été observé sous une autre forme que celle d'atomes neutres ou ionisés dans le milieu interstellaire (MIS). L'hélium étant un gaz noble peu réactif, sa non-observation au sein d'un édifice moléculaire neutre est compréhensible mais cela est plus surprenant pour des espèces chargées positivement comme HeH^+ , $[\text{HeH}_3]^+$ ou CHe^{2+} . La première partie de cette thèse a pour but de proposer des raisons chimiques à cette non-observation à l'aide de calculs de chimie quantique de haut niveau (CASPT2) couplés à des calculs d'association radiative. Au vu des résultats sur les mécanismes de destruction de HeH^+ , nous suggérons une zone du MIS où il serait envisageable de le détecter.

La seconde partie de ce travail porte sur la possibilité de détection de variations temporelles des constantes fondamentales de la physique. En 1999, Webb et al., après analyse de la lumière issue de quasars lointains, affirmèrent que la constante de structure fine α pouvait avoir été plus faible par le passé. Aucune étude postérieure ne vint confirmer ce résultat. Il était donc important de déterminer théoriquement dans quelle mesure une telle variation affecterait le spectre électronique de petites molécules primordiales afin d'en évaluer la détectabilité par les instruments actuels. Nous avons pour cela mis au point un protocole *ab initio* qui évalue le décalage spectral induit par une variation d' α . Les calculs (niveau MRCI) montrent qu'une variation d' α de l'ordre de grandeur de ce que Webb et al. auraient détecté induirait des déplacements de raies non décelables par les télescopes actuels.

Mots Clés : Chimie quantique, milieu interstellaire, hélium, constante de structure fine, méthodes *ab initio*.

Quantum Chemistry and Cosmology :

From molecular Helium to the variation of the fine structure constant

Despite Helium is the second most abundant element in the Universe ($\text{He}/\text{H} \sim 1/10$), it has never been observed in any other forms than that of an atom or an ion in the InterStellar Medium (ISM). Since He is a noble gas, its non-observation as part of neutral molecular systems is understandable, but it is quite surprising for positively charged species like HeH^+ , $[\text{HeH}_3]^+$ or CHe^{2+} . The first part of this study aims at finding a chemical reason for such a non-observation and in particular for the three ions mentioned above. For that purpose, we have computed high level quality (CASPT2) energy hyper-surfaces and performed radiative association calculations. Finally, we are able to suggest a region of the ISM where the detection of HeH^+ might be achieved.

The second part of this work deals with the possibility that the fundamental constants could be time-dependent. In 1999, Webb et al., analyzing the quasar emissions, claimed that the fine structure constant α could have been smaller in the past, but this result has not been confirmed. Thus it seemed necessary to determine theoretically how much such a variation could affect the electronic spectra of some primordial molecules in order to determine whether such variations might be detectable or not with the current observational instrumentation. For that purpose, we have developed an *ab initio* protocol to evaluate the shift induced by a variation of α . High level quantum chemistry calculations (MRCI) show that a variation of α of the same order of magnitude than that reported by Webb et al., would induce shifts that are not detectable by the current telescopes.

Key words: Quantum chemistry, interstellar medium, Helium, fine structure constant, *ab initio* methods.